

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Mechanistische Studien an katalytischen Reaktionen in der Elektrosynthese

Kumulative Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

im Promotionsfach Chemie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität von Rostock

vorgelegt von

Arend Rösel, geb. am 14.02.1992 in Braunschweig

Rostock, 20.07.2020

Die vorliegende Dissertation und die zugrunde liegenden Arbeiten wurden im Zeitraum von November 2016 bis Juli 2020 am Institut für Chemie am Lehrstuhl für technische und analytische Chemie innerhalb der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kragl in der Nachwuchsgruppe „Elektrosynthese“ unter Leitung von Dr. Francke durchgeführt.

Erstgutachter: Dr. Robert Francke, Universität Rostock, Institut für Chemie.

Zweitgutachter: Prof. Dr. Siegfried R. Waldvogel, Universität Mainz, Department of Chemistry.

Datum der Einreichung: 20.07.2020

Datum der Verteidigung: 26.01.2021

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe vieler Menschen nicht möglich gewesen. Zuallererst möchte ich Dr. Francke ganz herzlich danken – für die gute Betreuung, die vielen anregenden Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Auch möchte ich für das entgegengebrachte Vertrauen und Bereitstellung gleich mehrerer interessanter Themen mit der Möglichkeit toller Kooperationen im Rahmen dieser Arbeit danke sagen. Weiterhin möchte ich Dr. Francke und Prof. Kragl ganz herzlich für die Aufnahme in ihre freundliche Arbeitsgruppe danken.

Einen großen Anteil der angenehmen Arbeitsatmosphäre trägt dabei natürlich auch die Arbeitsgruppe selbst. Als ich vor guten dreieinhalb Jahren zu ihr wechselte, habe ich mich gleich aufgenommen gefühlt, was sich bis heute nicht geändert hat. Auch am ganz speziellen Charme von Büro 029 habe ich mich sehr erfreut. Insbesondere hervorheben möchte ich hier Sandra, die fast immer wusste, wo etwas zu finden ist und vieles erleichtert hat. Auch Adrian möchte ich hier für seine Hilfe an vielen Stellen danken. Ich bin sehr glücklich, ein Teil dieser Gruppe gewesen zu sein.

Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich bei der tollen Zusammenarbeit mit den verschiedenen Arbeitsgruppen im Rahmen der Arbeiten bedanken. Hierbei gilt mein besonderer Dank Alonso Rosas-Hernández, Christoph Steinlechner und Elisabeth Oberem.

Der analytischen Abteilung des Institutes für Chemie, vor allem Dr. Dirk Michalik, sowie Herrn Peter Kumm möchte ich ebenfalls meinen Dank für die hervorragende und auch oftmals spontane Arbeit aussprechen.

Zuletzt möchte ich da noch allen Freunden und meiner Familie danken, die ich hier leider nicht alle einzeln aufführen kann. Ihr habt mich immer unterstützt und mir den Rücken freigehalten, wenn ich es brauchte. Dennis, Timo und Rike möchte ich darüber hinaus herzlich für das Korrekturlesen. Vor allem möchte ich auch Rike für das immerwährende Motivieren – besonders morgens – danken. Rasmus, Yannick und Hendrik für die wirklich langjährige Unterstützung, auch wenn ich mich mal lange nicht mehr gemeldet hatte. Ihr seid großartig!

Danke.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis.....	VII
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Formelzeichen	IX
1 Einleitung.....	1
1.1 Kombination elektrochemischer Reaktionen und homogener Folgeprozesse 3	
1.1.1 Indirekte Elektrosynthese	5
1.1.2 Kombination elektrochemischer und katalytischer Prozesse.....	6
1.1.3 Elektrochemische Katalyse	7
1.2 Analyse homogener elektrochemischer Prozesse.....	10
1.2.1 Untersuchung katalytischer Prozesse.....	11
1.2.2 Benchmarking von Elektrokatalysatoren	12
1.2.3 Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten	13
1.3 Elektrokatalytische Reduktion von CO ₂	15
1.3.1 Mögliche Reduktionspfade.....	15
1.3.2 Aktuelle Trends der Forschung an Homogenkatalysatoren	17
1.3.3 Motivation zur Reduktion von CO ₂	19
2 Ziel der Arbeit	21
3 Diskussion der Ergebnisse.....	22
3.1 Elektrokatalytische Reduktion von CO ₂	22
3.1.1 KUBIAKs Mangan-Bipyridin-Katalysatoren als Referenzsystem	22
3.1.2 Fallstudie 1: Vergleich zwischen Elektro- und Photokatalyse an einem manganbasierten Katalysator.....	24
3.1.3 Fallstudie 2: Mechanistische Untersuchungen an einem eisenbasierten Katalysator.....	27
3.2 NEWMAN-KWART-Umlagerung.....	29

3.2.1	Fallstudie 3: Die elektrochemisch katalysierte NKR.....	31
3.3	Hypervalente Iodverbindungen.....	33
3.3.1	Fallstudie 4: Untersuchungen zum Einsatz hypervalenter Iodverbindungen als <i>In-cell</i> -Mediator	34
4	Zusammenfassung	36
5	Ausblick	38
	Anhang.....	41
	Literaturverzeichnis	43
	Publikationen	49
	Publikationen dieser Arbeit	49
	Publikation 1.....	50
	Publikation 2.....	62
	Publikation 3.....	76
	Publikation 4.....	94
	Weitere Publikationen.....	105
	Lebenslauf	107
	Eidesstattliche Erklärung.....	111

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung von Adiponitril und Lysmeral.	1
Abbildung 2: Allgemeiner Reaktionsmechanismus elektrochemischer Reaktionen.	3
Abbildung 3: Vergleich zwischen normalem und konzertiertem Elektronentransfer.	4
Abbildung 4: Allgemeines Reaktionsschema für die indirekte Elektrosynthese.	5
Abbildung 5: Verlauf der freien Enthalpie eines <i>Outer-Sphere</i> - und <i>Inner-Sphere</i> -Mechanismus mit entsprechende Reaktionsmechanismen.	6
Abbildung 6: Mögliche Mechanismen für eine elektrochemisch katalysierte Reaktion.	8
Abbildung 7: Energieprofil einer Reaktion $A \rightarrow P$ durch einen thermischen und einen elektrochemisch katalysierten Verlauf.	9
Abbildung 8: Elektrochemische $S_{RN}1$ -Reaktion.	9
Abbildung 9: Vorgeschlagener Mechanismus für die stereoselektive Darstellung von α -Diisoeugenol.	10
Abbildung 10: Theoretisches Beispiel für CVs einer homogenkatalytischen EC-Reaktion.	11
Abbildung 11: Änderung der Form katalytischer CVs bei Erhöhung des Potentialvorschubs, entsprechende Änderung der katalytischen Spitzenströme sowie die Linearisierung einer <i>foot-of-the-wave</i> -Analyse.	13
Abbildung 12: Ausgewählte Beispiele für molekulare CO_2 -Reduktionskatalysatoren.	18
Abbildung 13: Tafel-Auftragung für die Katalysatoren aus Abbildung 12.	19
Abbildung 14: Reduktionsmechanismus der Mn-bpy-Katalysatoren in Abwesenheit von CO_2 .	23
Abbildung 15: <i>Reduction-first</i> - und <i>Protonation-first-pathway</i> als Mechanismus für die Reduktion von CO_2 durch Mn-bpy-Katalysatoren.	23
Abbildung 16: Optimierte Reaktionsbedingungen für die photo- und elektrokatalytische Anwendung von 8.	25
Abbildung 17: Postulierter Mechanismus für die photo- und elektrokatalytische Reduktion von CO_2 durch Katalysator 8.	26
Abbildung 18: Cyclovoltammogramme von 14b unter Ar und CO_2 -Atmosphäre sowie die Struktur der untersuchten Katalysatorklasse 14.	27
Abbildung 19: Postulierter Mechanismus für die elektrokatalytische Reduktion von CO_2 durch 14b.	28

Abbildung 20: Überblick über die NEWMAN-KWART-Umlagerung und die wichtigsten Arten der Reaktionsführung.	30
Abbildung 21: Zusammenfassung der optimierten Bedingungen für die elektrochemische NKR im Gramm-Maßstab.	30
Abbildung 22: Beispiel für CVs von <i>O</i> - und <i>S</i> -Arylthiocarbamaten bei der Untersuchung der ENKR.	31
Abbildung 23: Vorgeschlagener Mechanismus für die ENKR am Beispiel vom <i>para</i> -methoxy substituierten Edukt 21a.	32
Abbildung 24: Elektrochemische Oxidation von 22a.	33
Abbildung 25: Schema für eine Iod(III)-medierte elektroorganische Reaktion sowie Strukturen von Mediator 27a – 27f	34
Abbildung 26: Vergleich wichtiger elektrochemischer Parameter der Mediatoren 28a und 28b.	35
Abbildung 27: Ausgewählte Reaktionsbedingungen für die elektrokatalytische Reduktion von CO ₂ in Fallstudie 1 und 2.	36
Abbildung 28: Überblick über die Möglichkeiten der ENKR an Edukten mit elektronenarmen und elektronenreichen Aromaten.	37
Abbildung 29: Zusammenfassung der Untersuchung leitfähiger Aryliodide in einem <i>In-cell</i> - oder <i>Ex-cell</i> -Prozess.	37
Abbildung 30: Strukturelle Vorschläge für Veränderungen am untersuchten Katalysator 8.	38
Abbildung 31: Mögliche Reaktion zur Reaktivierung des inaktiven Fe-Hydrids von Katalysator 14b.	38

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kosten für zwei Äquivalente verschiedener Reduktionsmittel, verglichen mit elektrischem Strom bei einer Zellspannung von $U_{\text{cell}} = 3.0 \text{ V}$. ^[15]	2
Tabelle 2: Auswahl von Reduktionsmöglichkeiten für CO_2 in wässriger Lösung, zusammen mit dem entsprechenden Standardpotential E^{00} . ^[60]	15
Tabelle 3: Auswahl von Reduktionsmöglichkeiten für CO_2 in verschiedenen Elektrolyten, zusammen mit dem entsprechenden Standard Redoxpotential E^0 .	16
Tabelle 4: Ausgewählte Beispiele für molekulare CO_2 -Reduktionskatalysatoren mit ihren Katalysekonstanten k_{kat} und Überspannungen η .	41

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BIH	1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzoimidazol
bpy	2,2'-Bipyridin
Cat	Katalysator
CPE	Galvanostatische Elektrolyse
CV	Cyclovoltammogramm oder Cyclovoltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMF	Dimethylformamid
ENKR	elektrochemische NKR
<i>fac</i>	<i>facial</i>
FE	FARADAYSche Ausbeute
<i>FOWA</i>	<i>Foot-of-the-Wave-Analysis</i>
HFIP	1,1,1,6,6,6-Hexafluoroisopropanol
IR-SEC	Infrarot-Spektroelektrochemie
Med	Mediator
<i>mes</i>	mesityl (2,4,6-trimethylphenyl)
MOF	<i>Metal-Organic-Framework</i> (dt. Metallorganische Gerüst- verbindung)
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NKR	NEWMAN-KWART-Reaktion
<i>PCET</i>	<i>Proton Coupled Electron Transfer</i>
PIDA	Diacetoxiodbenzol
PNKR	photokatalytische NKR
ppm	parts per million
PS	Photosensibilisator
R.T.	Raumtemperatur
SHE	Standardwasserstoffelektrode
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
TEOA	Triethanolamin
terpy	2,2':6',2''-Terpyridin
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Umsatzzahl

Formelzeichen

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
U_{cell}	Zellspannung	V
E^{00}	Standardpotential	V
R	Universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	Temperatur	K
c	Konzentration	mol m ⁻³
n	Anzahl übertragener Elektronen	[]
F	Faraday-Konstante	A s mol ⁻¹
η	Überspannung	V
E^0	Gleichgewichtspotential	V
k^0	Geschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronentransfers	cm s ⁻¹
α	Symmetriefaktor	[]
$c(0,t)$	Konzentration an der Elektrodenoberfläche	mol m ⁻³
G^\ddagger	Gibbs-Aktivierungsenergie	J
j	Stromdichte	A m ²
TON_e	Umsatzzahl eines Elektrons	[]
n_P	Stoffmenge von Produkt	mol
q	Ladungsmenge	A s
k	Geschwindigkeitskonstante	s ⁻¹ oder m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
j_P	Peakstromdichte	A m ²
ν	Potentialvorschub	V s ⁻¹
D	Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
η_{cat}	Überspannung eines Katalysators	V
$E_{\text{cat}/2}$	Halbstufenpotential eines katalytischen Signals	V
$k_{\text{app}}/k_{\text{obs}}$	maximale Geschwindigkeitskonstante	s ⁻¹
TOF_{max}	maximale Umsatzzahl	s ⁻¹
TOF	Umsatzzahl	s ⁻¹
TOF_0	Umsatzzahl bei $\eta = 0$	s ⁻¹
m_{FOWA}	Steigung einer FOWA	A m ⁻¹
z	Zahl von Katalysatormolekülen pro katalytischem Umsatz	[]

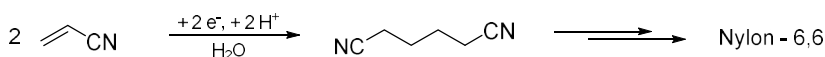
1 Einleitung

Die elektroorganische Synthese beschäftigt sich mit der Umwandlung von organischen Molekülen, die durch Anlegen eines elektrischen Potentials an eine Elektrode erzwungen werden. Als erster Vertreter in diesem Feld gilt die 1834 von FARADAY durchgeführte Elektrolyse von Acetat unter Bildung von Kohlenstoffdioxid und Ethan.^[1] Die oxidative Decarboxylierung wurde kurz darauf von KOLBE weiterführend untersucht^[2] und ist daher unter dem Namen KOLBE-Elektrolyse bekannt. Inzwischen fand sie Einzug in die Industrie^[3] und ist auch heute noch Bestandteil der Forschung.^[4] Viele weitere der heute industriell angewandten elektroorganischen Verfahren fanden ebenfalls erst über ein Jahrhundert später, ab der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts, ihren Einzug in die Industrie. Grund hierfür waren mitunter die zunehmende Verfügbarkeit elektroanalytischer Verfahren zwischen 1940 und 1960 wie Potentiometrie und Voltammetrie und das damit einhergehende molekulare Verständnis aber auch die zunehmende Verfügbarkeit technischer Ausrüstung. Nennenswert sind hierbei die Erfindung des mit einer Dreielektrodenanordnung operierenden Potentios-taten 1942^[5] und die erste Messung eines Cyclovoltammogramms 1948.^[6] Ebenfalls wurden in dieser Zeit zunehmend aprotische Lösungsmittel verwendet, die sich als Alternative zu den bis dahin gängigen, wässrigen Elektrolyten etablierten.^[7,8]

Heutzutage gilt als erfolgreichste großtechnische Anwendung mit einer Jahresproduktion von etwa 300 kT^[9] der BAIZER-Prozess: Die reduktive Dimerisierung von Acrylnitril zu Adiponitril (Abbildung 1, oben), welches zur Produktion von Nylon 6,6 dient.^[10] Ein weiteres wichtiges Verfahren ist die Darstellung von Lysmeral, die durch die oxidative Dimethoxylierung von 4-*tert*-Butyltoluen initiiert wird (Abbildung 1, unten).^[11] Der Jahresumsatz liegt hier bei 10 kT.^[9] Beide Beispiele verdeutlichen, dass die industrielle Anwendung elektroorganischer Prozesse bis in den Multi-Tonnenmaßstab möglich ist.^[12]

An vielen Stellen entwickelte sich die elektroorganische Synthese jedoch nicht über Nischenanwendungen hinaus und üblicherweise sind technische Verfahren eher in der Darstellung von Feinchemikalien zu finden.^[13] Häufig wird dies auf einige problematische Punkte zurückgeführt: Zum einen besitzen viele der eingesetzten Lösungsmittel keine ausreichende Leitfähigkeit, weshalb der Einsatz leitfähiger Additive (Leitsalze) obligatorisch ist. Diese verschlechtern die Atomeffizienz eines Verfahrens und müssen aufwendig abgetrennt werden. Hierfür existieren bereits einige Lösungsansätze.^[14] Ebenfalls stellt die Kombination aus

Baizer-Prozess:



Darstellung von Lysmeral:

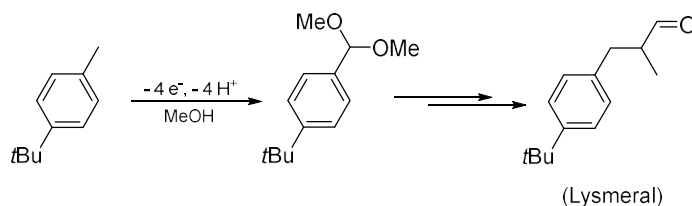


Abbildung 1: Darstellung von Adiponitril (oben) und Lysmeral als Beispiele für die industrielle Anwendung der elektroorganischen Synthese.

heterogenem Elektronenübertrag mit homogenen Folgeprozessen eine besondere Herausforderung dar: Das Reaktordesign muss direkt auf den Einzelfall hinsichtlich einer Raum-Zeit-Ausbeute für beide Aspekte angepasst werden. Wenn der Elektronenübertrag dann langsam abläuft, ist diese direkt an die Elektrodenoberfläche und -art gebunden. Insbesondere Alterungseffekte an der Elektrode machen einen Prozess dann unattraktiv. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist die Verlagerung geschwindigkeitsbestimmender Schritte in die homogene Elektrolytphase. Dies geschieht mittels Redoxkatalysatoren, welche als Elektronenüberträger zwischen Elektrode und Edukt fungieren (siehe Abschnitt 1.1).

Im Kontrast zu den Nachteilen wird innerhalb der letzten Jahre eine Art *Renaissance* verzeichnet.^[13] Viele der aktuellen Forschungsthemen umfassen wichtige Reaktionstypen wie die Darstellung von Heterozyklen^[16,17] oder *C-H*-Aktivierungen^[18] und die Anzahl industrieller Pilotanlagen wächst.^[19] Ebenfalls wird dieser Trend in zahlreichen Review-Artikeln innerhalb der letzten Jahre zusammengefasst.^[8,13,16,20] Grund hierfür sind vor allem die Vorteile gegenüber klassischen Synthesemethoden im Hinblick auf ökologische und ökonomische Aspekte. Das Ersetzen (meist gefährlicher) Reduktions- oder Oxidationsmittel in stöchiometrischen Mengen durch elektrischen Strom erzeugt weniger Abfall, verbessert die Atomeffizienz eines Prozesses und erhöht dessen Sicherheit. Des Weiteren laufen elektrochemische Prozesse meist unter milden Bedingungen (Raumtemperatur und Atmosphärendruck) ab. Durch eine Einstellung des Redoxpotentials bei geeigneter Prozessführung (z.B. bei Potentiostatischem Betrieb oder stationärem, galvanostatischem Betrieb von Durchflussreaktoren) können reaktive Intermediate *in situ* gebildet und damit ungewöhnlicher Reaktionspfade erschlossen werden, welche im Idealfall gezielt angesteuert werden können. Mit chemischen Äquivalenten kann dies nicht oder nur umständlich möglich sein. Aus ökonomischer Sicht stellt elektrischer Strom eine preiswerte Alternative gegenüber gängigen Reduktions- und Oxidationsmitteln dar (vgl. Tabelle 1).

Wenn die Elektrosynthese mit Strom aus erneuerbaren Energiequellen gekoppelt wird, ergeben sich dadurch weitere, ökologische Vorteile. Im Idealfall können neun von zwölf Postulaten für das Konzept von *Green Chemistry* erfüllt werden.^[21] Diese Sichtweise auf den ökologischen Fußabdruck wird in der modernen Industrie zunehmend relevanter. Zuletzt wurde in diesem Zusammenhang das Konzept „*Power-to-Chemicals*“ entwickelt, bei dem temporäre Überschüsse an Energie im Stromnetz durch elektrosynthetische Ansätze und nachfolgende Schritte in der Erzeugung hochwertiger Verbindungen abgeführt werden.^[22]

Tabelle 1: Kosten für zwei Äquivalente verschiedener Reduktionsmittel, verglichen mit elektrischem Strom bei einer Zellspannung von $U_{\text{cell}} = 3.0 \text{ V}$.^[15]

Reduktionsmittel	Preis / € mol ⁻¹
BH ₃ ·THF	41
DIBAL-H	35
LiAlH ₄	19
NaBH ₄	11
Na	0.80
H ₂	0.0015
Elektrischer Strom	0.0003

1.1 Kombination elektrochemischer Reaktionen und homogener Folgeprozesse

Allgemein kann eine elektroorganische Reaktion in zwei Teile unterteilt werden: Den heterogenen Elektronentransfer an der Elektrodenoberfläche sowie homogene Folgereaktionen der dabei gebildeten, reaktiven Intermediate (s. Abbildung 2). Erstere werden bei der Angabe von Reaktionssequenzen meistens als „E“ abgekürzt, letztere als ein „C“. Ein heterogener Elektronentransfer, gefolgt von einer chemischen Reaktion wäre z.B. ein EC-Mechanismus. Zunächst soll etwas genauer auf die wichtigsten Aspekte des Elektronenübertrags, anschließend auf die chemischen Folgeprozesse eingegangen werden.

Aus thermodynamischer Sicht wird ein Elektronentransfer durch Anlegen eines Gleichgewichtspotentials E^0 ermöglicht, woraufhin sich für das entsprechende Redoxpaar ein Konzentrationsverhältnis aus oxidiert (c_{Ox}) und reduzierter (c_{Red}) Form entsprechend der NERNST-Gleichung einstellt:^[23]

$$E^0 = E^{00} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (1)$$

E^{00} ist hierbei das Standardpotential des Redoxpaares, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, n die Zahl übertragener Elektronen und F die FARADAY-Konstante. Streng genommen ist die Gleichung nur in Abwesenheit eines elektrischen Feldes und für elektrochemisch reversible Reaktionen gültig. Ersteres ist innerhalb des Elektrolyten näherungsweise gegeben, da das elektrische Feld hier sehr viel schwächer ist als in der HELMHOLTZ-schicht (Direkt an der Elektrodenfläche). Letzteres ist der Fall, wenn der Elektronentransfer kinetisch ungehindert ablaufen kann. Anhand der Gleichung wird deutlich, dass das angelegte Gleichgewichtspotential das Standardpotential überschreiten muss, um das Gleichgewicht einer Oxidationsreaktion weit auf die Produktseite zu verschieben (Umgekehrtes gilt für Reduktionen). Ebenfalls ist es bei ausreichend schnellem Massentransfer möglich, dass eine nachfolgende, homogene Reaktion das Produkt aus dem Gleichgewicht entfernt und dadurch dessen Lage durchgehend verschiebt (vgl. Abschnitt 1.1.1 und 1.1.2).^[24]

Die Kinetik des Elektronentransfers wird durch die BUTLER-VOLMER-Gleichung beschrieben, welche die Stromdichte j in Abhängigkeit einer angelegten Überspannung $\eta = E^0 - E^{00}$ darstellt:^[23]

$$j = nFk^0 \left(c_{\text{Ox}}(0, t) e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - c_{\text{Red}}(0, t) e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \right) \quad (2)$$

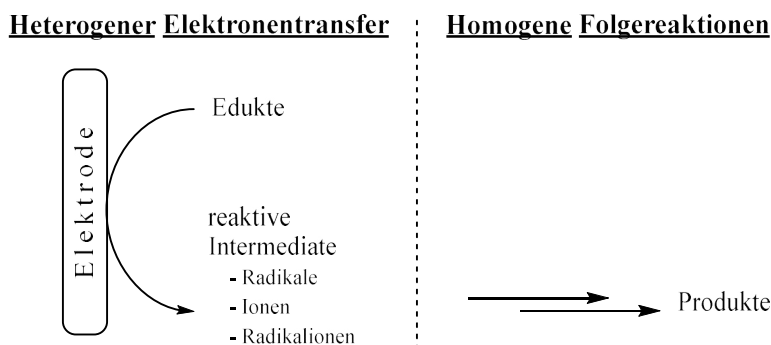


Abbildung 2: Allgemeiner Reaktionsmechanismus elektrochemischer Reaktionen.

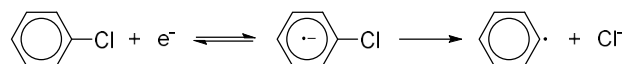
k^0 ist hierin die Geschwindigkeitskonstante für den heterogenen Elektronenübertrag. Der Symmetriefaktor α gibt an, ob sich eine Änderung der angelegten Überspannung gleich auf die Aktivierungsbarrieren ΔG^\ddagger von Oxidation und Reduktion eines Redoxpaares auswirkt. An ihm kann also abgelesen werden, ob eine der Reaktionsrichtungen kinetisch bevorzugt abläuft. Er nimmt Werte zwischen null und eins an, wobei ein Wert von 0.5 bedeutet, dass der Elektronenübertrag keine kinetisch bevorzugte Reaktionsrichtung aufweist. Im Bereich von $0 \leq \alpha \leq 0.5$ läuft die kathodische Reaktion bevorzugt ab, im Bereich von $0.5 \leq \alpha \leq 1$ die anodische.

Gleichung (2) bezieht sich weiterhin auf die zeitabhängige Konzentrationen des Redoxpaares direkt an der Elektrodenoberfläche ($c_{\text{Ox}}(0,t)$ und $c_{\text{Red}}(0,t)$), da diese durch Transportlimitierungen von denen des Elektrolyten abweichen können. Oxidations- und Reduktionsreaktion werden hierin durch die beiden Exponentialterme repräsentiert. Hierbei wird auch deutlich, dass Oxidation und Reduktion stets gleichzeitig ablaufen und sich die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechend der Überspannung η verändern. Dieses wiederum entspricht einer Gleichgewichtsverschiebung, wie sie auch durch die NERNST-Gleichung erklärt wird. Bei einer mikroskopischen Betrachtung des Elektronentransfers kann dieser in zwei verschiedene Fälle unterteilt werden: Der *Outer-Sphere*- (dt. intermolekularer Elektronentransfer) und der *Inner-Sphere*-Mechanismus (dt. intramolekularer Elektronentransfer). Im ersten Fall erfolgt der Elektronentransfer durch räumliche Nähe beider Reaktionspartner und die daraus folgende Überlappung von Orbitalen passender Geometrie, ohne dabei eine Bindung einzugehen. Häufig sind Elektrode und Reaktionspartner hierbei auch durch eine Schicht Lösungsmittelmoleküle getrennt. Aufgrund der oft fehlenden Eigenschaft von Elektroden, gerichtete chemische Bindungen auszubilden, verlaufen Redoxreaktionen an ihnen häufig nach diesem Mechanismus, wobei das Elektrodenmaterial wenig Einfluss auf die Reaktion ausübt. Auch bei nur schwachen Wechselwirkungen wird die Situation am besten mit einem *Outer-Sphere*-Mechanismus beschrieben.^[24]

Im Gegensatz dazu kommt es bei einem *Inner-Sphere*-Mechanismus zu starken Wechselwirkungen zwischen beiden Reaktionspartnern und häufig zur Ausbildung einer Bindung, was den Einfluss des Elektronenübertrags sowie der Elektrodenart auf die Gesamtreaktion deutlich erhöht. Diese Betrachtungen beschränken sich nicht nur auf die heterogene Reaktion zwischen Elektrode und einem Reaktionspartner, sondern sind ebenfalls für homogene Redoxreaktionen gültig.^[24]

Weiterhin kann der Fall eintreten, dass eine Folgereaktion stark an einen vorangegangenen Elektronentransfer gekoppelt ist und gar kein Intermediat beobachtet werden kann. In diesem Fall spricht man von einem konzertierten Prozess. Dies wird gut deutlich beim Vergleich der Reduktion aromatischer und aliphatischer Halogenide (siehe Abbildung 3). Während

Gekoppelter Prozess (EC-Mechanismus)



Konzertierter Prozess:

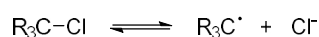


Abbildung 3: Vergleich zwischen normalem und konzertiertem Elektronentransfer.

eine Reduktion am Aromaten über ein Radikalanion als Intermediat verläuft, kann ein vergleichbarer Schritt bei der Oxidation der aliphatischen Verbindungen nicht beobachtet werden.^[25] Ein anderes, wichtiges Beispiel für konzertierte Redoxreaktionen ist deren Kopplung mit einer Protonierung oder Deprotonierung („*proton-coupled electron transfer*“, *PCET*).^[26]

1.1.1 Indirekte Elektrosynthese

Im Konzept der indirekten Elektrosynthese wird die direkte Redoxreaktion eines Eduktes an der Elektrodenoberfläche durch eine homogene Reaktion mit einer zuvor elektrochemisch aktivierten Spezies ersetzt.^[27,28] Diese Spezies, häufig Mediator oder Elektrokatalysator genannt, dient dann zum Transport der Elektronen von der Elektrode in die Lösung hinein zu der eigentlich angedachten Reaktion. Bei der Reaktion der aktivierten Form des Mediators mit dem Edukt wird dann dessen Grundform zurückgebildet. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, eine langsame Redoxreaktion zwischen Elektrode und Edukt oder einer aus dieser hervorgehenden Bildung einer elektrochemisch inaktiven Schicht an der Elektrodenoberfläche (Passivierung) zu umgehen. Ebenfalls kann durch den zusätzlichen chemischen Schritt Einfluss auf die Selektivität der Reaktion ausgeübt werden. Für den Fall einer anodischen Oxidation ist ein allgemeines Reaktionsschema in Abbildung 4 dargestellt. Die Rolle des Mediators wird von einem reversiblen Redoxpaar ($\text{Med}_{(\text{Red})}/\text{Med}_{(\text{Ox})}$) übernommen, welches für die Dauer der Reaktion in beiden Zuständen ausreichend stabil sein muss. Weiterhin sollte der Elektronenübertrag zwischen Elektrode und Mediator ausreichend schnell ablaufen, sodass hier keine Geschwindigkeitslimitierung entsteht. Auf die Rolle der chemischen Folgereaktionen wird in Abschnitt 1.1.2 eingegangen.

Idealerweise kann der Mediator in einem *In-cell*-Prozess eingesetzt werden, in welchem Mediator und Edukt gleichzeitig in einer Elektrolysezelle vorliegen. Dabei muss für eine Oxidationsreaktion das Redoxpotential des Mediators geringer sein, als das des Edukts (Umgekehrtes gilt für Reduktionen). In diesem Fall wird an der Elektrode stets nur der Mediator umgesetzt: Bei einer potentiostatischen Elektrolyse kann das angelegte Potential direkt auf das Redoxpotential des Mediators eingestellt werden, während bei einem galvanostatischen Betrieb die vorhandenen Stoffe bevorzugt nach aufsteigendem Redoxpotential oxidiert werden (absteigend für Reduktionen). Dadurch kann eine Überoxidation bzw. -reduktion vermieden werden, wenn die gebildeten Produkte selbst leicht oxidierbar bzw. reduzierbar sind. Durch die konstante Rückbildung der Grundform des Mediators ($\text{Med}_{(\text{Red})}$ in Abbildung 4) während der Elektrolyse kann er hierbei in substöchiometrischen (katalytischen) Mengen eingesetzt werden.

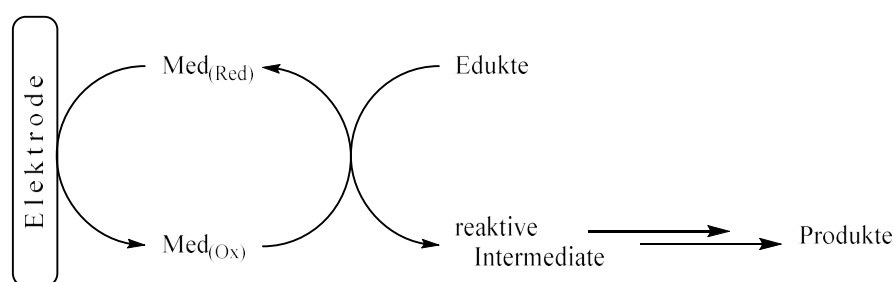


Abbildung 4: Allgemeines Reaktionsschema für die indirekte Elektrosynthese am Beispiel einer Oxidation.

Umgekehrt muss die elektrochemische Aktivierung des Mediators und dessen Folgereaktion mit einem Edukt getrennt voneinander ablaufen, wenn das Edukt bei geringeren Potentialen oxidiert wird als der Mediator (*Ex-cell*-Prozess). Ein Einsatz des Mediators in katalytischen Mengen ist dadurch unmöglich. Weiterhin muss dessen angeregte Form für einen längeren Zeitraum ausreichend stabil sein, da die Elektrolyse des Mediators und der nachfolgende chemische Umsatz auch zeitlich voneinander getrennt sind. Von der Anwendung her bietet sich hier der Vorteil, dass beide Teilreaktionen getrennt voneinander optimiert werden können, jedoch ist ein *In-cell*-Prozess aufgrund des katalytischen Einsatzes des Mediators erstrebenswerter. Im folgenden Abschnitt (1.1.2) soll detaillierter auf die katalytischen Aspekte eingegangen werden.

1.1.2 Kombination elektrochemischer und katalytischer Prozesse

Wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt, kann bei einem *In-cell*-Prozess der Einsatz des Mediators katalytisch erfolgen, weshalb diese Art der Reaktionsführung auch als (homogene) Elektrokatalyse bezeichnet wird.^[29]

Auf molekularer Ebene kann sie hinsichtlich eines *Outer-Sphere*- und eines *Inner-Sphere*-Mechanismus unterschieden werden. Beide Mechanismen sind für eine allgemeine Oxidation $A \rightarrow P$ in Abbildung 5 (rechts) zusammen mit den einhergehenden Profilen der freien Reaktionsenthalpie (links) dargestellt.^[30]

Da im Verlaufe eines *Outer-Sphere*-Mechanismus keine chemische Bindung zwischen Edukt und Mediator entsteht, behält das allgemeine Energieprofil im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion seine Form bei (Abbildung 5, rote Kurve). Dennoch können unterschiedliche Aktivierungsenergien für den Elektronentransfer und damit andere Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten. Beispielsweise kann die Ladung an einem sterisch gehinderten Eduktmolekül leichter mit Hilfe eines kleinen Mediatormoleküls übertragen werden als an der zweidimensionalen Elektrodenoberfläche.^[31] Makroskopisch betrachtet wird der Ladungsübertrag durch den dreidimensional diffundierenden Mediator in den Elektrolyten hinein und damit auf einen größeren Bereich verlagert. Dadurch wird die Reaktion makroskopisch betrachtet beschleunigt (verglichen mit der zweidimensionalen Elektrodenoberfläche).^[27]

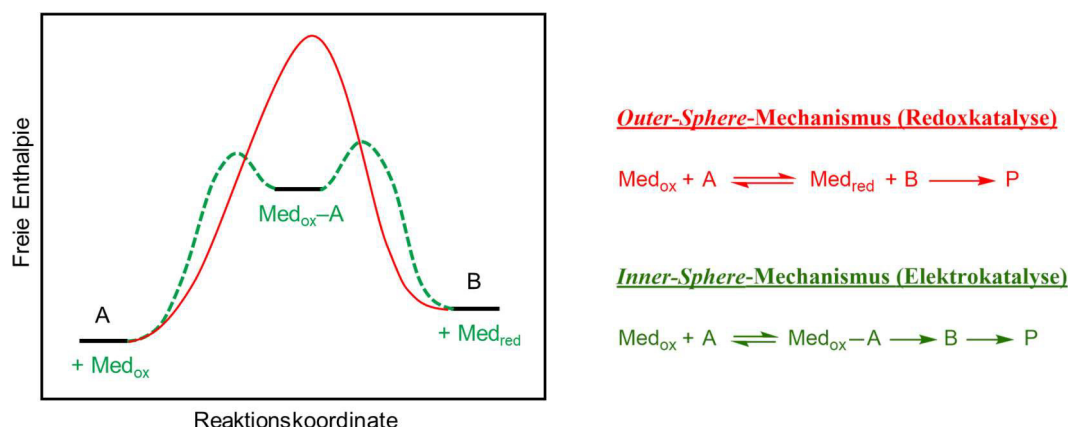


Abbildung 5: Links: Verlauf der freien Enthalpie eines *Outer-Sphere*- (rot) und *Inner-Sphere*-Mechanismus (grün). Rechts: entsprechende Reaktionsmechanismen. Es sei darauf hingewiesen, dass beide Verläufe unterschiedlichen Reaktionskoordinaten folgen.

Thermodynamisch betrachtet bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den Redoxpaaren des Mediators und des Edukts aus, weswegen dieser Spezialfall auch als Redoxkatalyse bekannt ist.^[29] Die Gleichgewichtskonstante K hängt dabei direkt von der Differenz ihrer Gleichgewichtspotentiale $\Delta E = E^0_{(\text{Mediator})} - E^0_{(\text{Edukt})}$ ab:^[32]

$$\ln(K) = \Delta E \cdot \frac{nF}{RT} \quad (3)$$

Aus Gleichung (3) geht hervor, dass das Gleichgewicht der Redoxreaktion wegen des geringeren Gleichgewichtspotentials des Mediators auf Seiten der Edukte liegt. Durch eine irreversible Folgereaktion auf der Produktseite kann es jedoch zu einer kontinuierlichen Verschiebung des Gleichgewichtes kommen, sodass die Reaktion auch gegen ein Potentialgefälle stattfinden kann. Ein Beispiel für eine häufig vorkommende Folgereaktion ist die Deprotonierung gebildeter Radikalkationen. Besonders große Potentialdifferenzen (ΔE) resultieren jedoch in einer zu ungünstigen Gleichgewichtslage, sodass insgesamt eine Potentialdifferenz von bis zu 500 mV überwunden werden kann.^[27] Typische Mediatoren, die „nur“ zum Elektronentransport dienen, sind beispielsweise Triarylamine mit entsprechend gut stabilisierten Radikalkationen.^[33]

Der *Inner-Sphere*-Mechanismus hingegen führt zur Bildung eines Intermediates aus Mediator und Edukt, welches sich im energetischen Verlauf durch das Auftreten eines lokalen Minimums zeigt (vgl. Abbildung 5, grüne Kurve). Dementsprechend kann dieser Mechanismus als elektrochemisches Äquivalent zur klassischen chemischen Katalyse aufgefasst werden. Die starke chemische Interaktion beider Reaktionspartner führt dabei auch zu einem generell größeren Einfluss auf die Selektivität der Reaktion und es können Potentialdifferenzen von bis zu einem Volt überwunden werden.^[27] Bekannte Vertreter dieser Mediatoren sind Aryliodide mit Iod(I/III) als redoxactives Zentrum^[34] oder *N*-Oxyradikale wie z.B. TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy), welche durch Wasserstoffabstraktion reagieren.^[35]

1.1.3 Elektrochemische Katalyse

Die elektrochemische Katalyse ist ein Sonderfall der Kopplung elektrochemischer und katalytischer Reaktionen. Bei dieser werden redoxneutrale Reaktionen durch eine anfänglich induzierte Ladung (Elektronen oder Elektronenlücken) katalysiert,^[36] wodurch sie bereits bei Übertragung substöchiometrischer Ladungsmengen einen vollen Umsatz erreichen können. Auf molekularer Ebene werden diese Besonderheiten durch den in Abbildung 6 für eine allgemeine Reaktion $A \rightarrow P$ dargestellten Mechanismus erklärt, wobei dieser konzertiert (links) oder stufenweise (rechts) ablaufen kann.^[30] Hier wird die Reaktion unter oxidativen Bedingungen dargestellt – unter reduktiven Bedingungen wären Elektronenaufnahme und -abgabe entsprechend vertauscht. Es sei darauf hingewiesen, dass „oxidativ“ und „reduktiv“ sich an dieser Stelle nur auf die Startsituation der Reaktion bezieht, nicht auf die vollständige Reaktionsbilanz. Im Falle einer stufenweise ablaufenden Reaktion (Abbildung 6, rechts) wird Edukt **A** anodisch zu **B** oxidiert (typischerweise ein Radikalkation). Durch anschließende chemische Schritte bildet sich **C**, typischerweise die oxidierte Form vom Produkt **P**. In Abbildung 6 ist dieser Schritt als eine Reaktion zusammengefasst (k_1), er kann jedoch

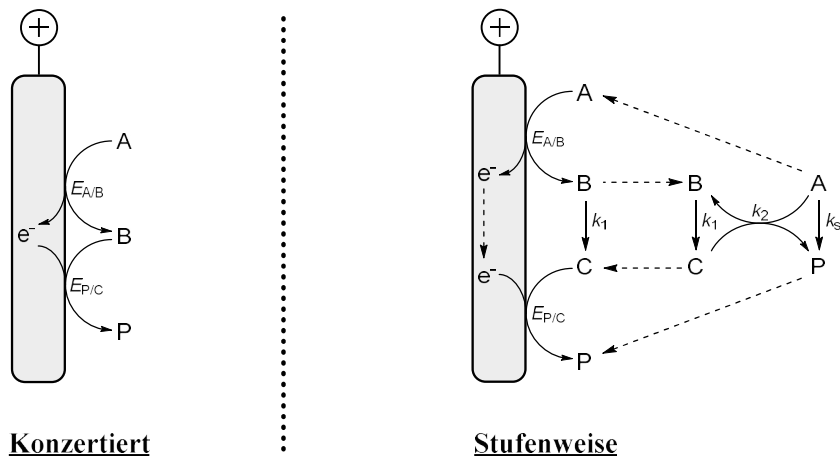


Abbildung 6: Mögliche Mechanismen für eine elektrochemisch katalysierte Reaktion $A \rightarrow P$ unter oxidativen Bedingungen. Unter reduktiven Bedingungen sind entsprechend Elektronenabgabe und -aufnahme vertauscht.

auch aus mehreren Einzelschritten bestehen. Damit die elektrochemische Katalyse ablaufen kann, ist es wichtig, dass die Reaktion $A \rightarrow P$ exergonisch verläuft. Dies ist dann der Fall, wenn sich mit **C** ein stärkeres Oxidationsmittel bildet ($E_{P/C} > E_{A/B}$). Im Anschluss kann **C** seine Ladung abgeben, indem es von der Anode reduziert wird, da das angelegte Elektrodenpotential E geringer gewählt wird als $E_{P/C}$ – ansonsten würde sich lediglich **C** anreichern. Es kommt also zu einem „rückwärts“ gerichteten Elektronentransfer (E^b , *backwards electron transfer*).^A Im Falle des konzertiert ablaufenden Mechanismus ist der homogene Schritt direkt an die Oxidation gekoppelt und es bildet sich hierbei mit **B** bereits die oxidierte Form des Produktes **P**. Weiterhin kann **C** in der flüssigen Phase seine Ladung weitergeben, indem es dort **A** chemisch oxidiert. Dadurch wird ein Kettenmechanismus gestartet, weil das gebildete **B** erneut zu **C** weiterreagiert und seine Ladung erneut weitergeben kann. Hieran wird deutlich, dass die induzierte Ladung selbst als Katalysator betrachtet werden kann.^[37] Die beiden Möglichkeiten (Kettenmechanismus und ECE^b -Mechanismus) schließen sich nicht gegenseitig aus, sondern stellen zwei Wege dar, die zu einer gemittelten Geschwindigkeitskonstante (k_s) beitragen. Die verschiedenen Anteile beider Wege hängen unter anderem von der Geschwindigkeitskonstante k_1 ($B \rightarrow C$) ab. Wenn diese im Vergleich zur Diffusion von **C** in den Elektrolyten groß ist, wird der ECE^b -Mechanismus bevorzugt, andernfalls der Kettenmechanismus. Dementsprechend verläuft im Falle einer konzertierten Oxidation die Ladungsabgabe fast ausschließlich über den ECE^b -Mechanismus (Abbildung 6, links), wobei der Kettenmechanismus theoretisch nicht ausgeschlossen ist. In allen Fällen führt die katalytische Ladungsmenge formal zu FARADAYSchen Ausbeuten (FE) von über 100%. Aufgrund der Redoxneutralität und dem daraus resultierenden Widerspruch zur Definition der FARADAYSchen Ausbeute wurde vor kurzem in Analogie zur chemischen Katalyse die Einführung eines TON_e -Wertes vorgeschlagen, welcher Angibt, wie viele Umsätze ein übertragenes Elektron durchschnittlich auslöst:^[38]

$$TON_e = \frac{n_p F}{q} \quad (4)$$

^A Unter reduktiven Bedingungen gilt für die Lage der Potentiale entsprechend: $E_{A/B} > E > E_{P/C}$.

n_p ist hier die gebildete Stoffmenge vom Produkt, q die übertragene Ladung und F die FARADAY-Konstante. Aufgrund der Redoxneutralität und damit ein theoretisch benötigter Wert für $q = 0$ würde sich für TON_e entsprechend ein unendlich großer Wert ergeben, der jedoch durch Deaktivierungsprozesse sowie nicht-FARADAYSche Ströme einen endlichen Wert annimmt. Als Beispiele für Deaktivierungsprozesse können hier die Abgabe der Ladung an die Gegenelektrode oder Redoxreaktionen mit dem Elektrolyten genannt werden.

Der katalytische Effekt wird in Abbildung 7 durch das Energiediagramm noch einmal verdeutlicht.^[30] Ebenfalls kann hieran gezeigt werden, dass die Anwendung dann sinnvoll ist, wenn die thermodynamische Lage einer Reaktion zwar günstig ist, diese aufgrund einer kinetischen Hinderung nur langsam abläuft (rote Kurve). Durch die Oxidation bzw. Reduktion wird zwar ein hochenergetisches Intermediat gebildet, welches jedoch auf einem anderen Reaktionspfad weiter reagieren kann. Die Aktivierungsenergie hierfür ist häufig drastisch verringert, sodass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt (blaue Kurve).^[39]

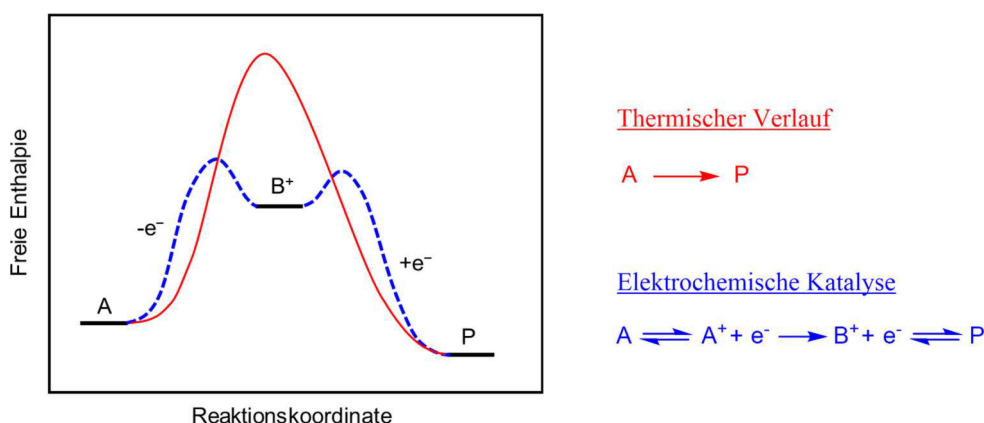


Abbildung 7: Energieprofil einer Reaktion $A \rightarrow P$ durch einen thermischen (rot) und einen elektrochemisch katalysierten Verlauf (blau). Es ist zu beachten, dass beide Verläufe verschiedenen Reaktionspfaden entsprechen.

Diese Art von Reaktionen ist bisher noch wenig untersucht und wird in der Literatur sowohl unter den Namen „elektrokatalysiert“ (*electrocatalyzed*) als auch „elektrochemisch katalysiert“ (*electrochemically catalyzed*) behandelt. Als Beispiele werden Umlagerungen,^[38,41] Cycloadditionen,^[42] nukleophile aromatische Substitutionen^[40,43] und *E-Z*-Isomerisierungen diskutiert.^[44]

Eine der ersten Vertreter auf diesem Gebiet ist die von SAVEANT et al. untersuchte aromatische $S_{RN}1$ Reaktion (s. Abbildung 8).^[40] Es wurde *p*-Phenylthiobenzophenon ausgehend von *p*-Brombenzophenon mit einer Ausbeute von 80% und einer Ladung von nur 0.2 F (entspricht $TON_e = 4$) erhalten. Als Mechanismus wurde der ebenfalls in Abbildung 8 gezeigte

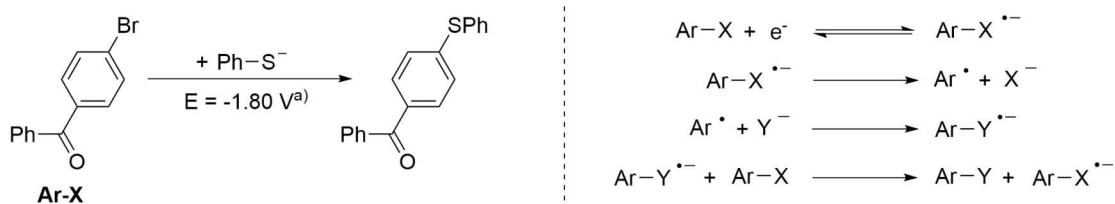


Abbildung 8: Elektrochemische $S_{RN}1$ -Reaktion als Beispiel für eine kathodisch induzierte, elektrochemisch katalysierte Reaktion. ^{a)}Das Potential bezieht sich auf eine Ag/0.01 N AgClO₄ - Referenzelektrode.^[40]

Kettenmechanismus angenommen. Hervorzuheben ist, dass dies allgemein die erste elektrochemisch durchgeführte $S_{RN}1$ -Reaktion an Aromaten war. In nachfolgenden Studien konnte die Methode auf weitere Edukte wie die Kupplung von perfluorierten Alkylhalogeniden ($X = Br, I$) mit Purinen^[43] oder Iodaromaten mit Imidazolen ausgeweitet werden.^[45] Eine modernere Anwendung stellt die von EINAGA, WALDVOGEL et al. publizierte, stereoselektive Synthese von α -Diisoeugenol dar.^[46] Abbildung 9 zeigt die Reaktion zusammen mit dem vorgeschlagenen Mechanismus. Das Lösungsmittel 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanol (HFIP) stellte sich dabei als essentiell für die Reaktion heraus. Es wurde vermutet, dass HFIP aufgrund einer Präkoordination sowie der Ausbildung eines Solvatkäfigs während der Reaktion für die Stereoselektivität verantwortlich ist. **4** konnte in einer Ausbeute von 57% bei einer Ladung von 0.2 F isoliert werden ($TON_e = 2.9$).

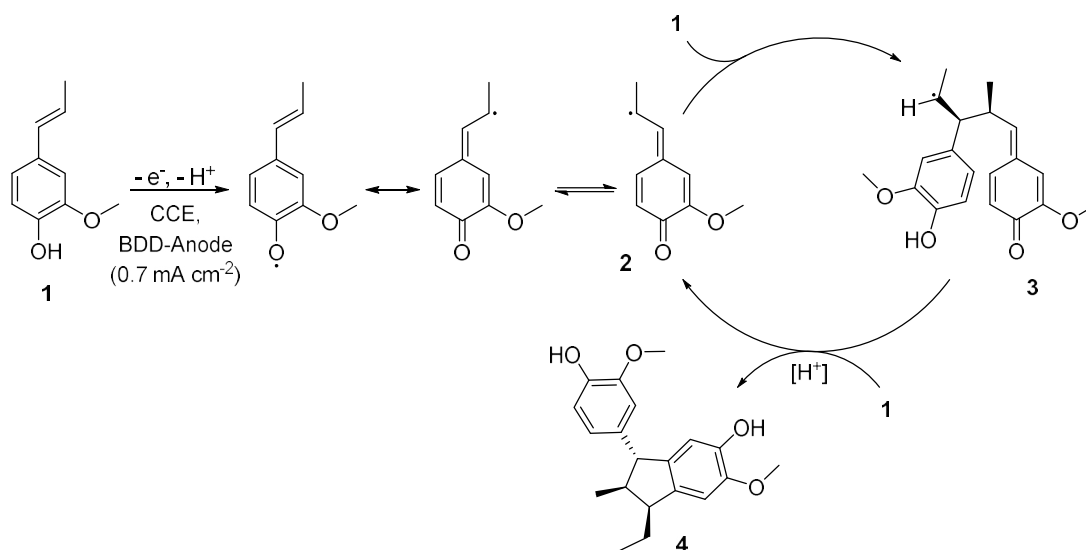


Abbildung 9: Vorgeschlagener Mechanismus für die stereoselektive Darstellung von α -Diisoeugenol (**4**) als Beispiel für eine anodisch induzierte, elektrochemisch katalysierte Reaktion.^[46]

1.2 Analyse homogener elektrochemischer Prozesse

Die Cyclovoltammetrie (CV) gilt als nützliche Methode zur Untersuchung elektrochemischer Prozesse sowie daran gekoppelter, chemischer Folgereaktionen.^[47,48] Dabei können sowohl qualitative Aussagen sowie quantitative Berechnungen bei der richtigen Methodik erfolgen. Neben direkten elektrochemischen Parametern wie Redoxpotentiale oder Überspannungen ist auch die Ermittlung kinetischer Parameter wie Geschwindigkeitskonstanten oder Diffusionskoeffizienten möglich. Letzteres macht diese Messmethode attraktiv für die Untersuchung katalytischer Prozesse. Anhand der Änderung im Erscheinungsbild des CVs bei der Variation bestimmter Messparameter (häufig Konzentrationen und Potentialvorschub) können auch mechanistische Einblicke in eine Reaktion ermöglicht werden.^[49] Im Folgenden sollen die wichtigsten Grundlagen für Untersuchungen elektrokatalytischer Prozesse für homogene Reaktionen erläutert werden.

1.2.1 Untersuchung katalytischer Prozesse

Ein allgemeines Beispiel für die Analyse eines homogenkatalytischen Systems aus Sicht einer Oxidation $A \rightarrow P$ ist in Abbildung 10 dargestellt.^[47] In rot ist das CV des reinen Katalysators zu sehen, hier als reversibles Redoxpaar ($\text{Cat}_{\text{ox}}/\text{Cat}_{\text{red}}$). Anhand der Lage seines Signals, welches zur Abschätzung seines Gleichgewichtspotentials E_{cat}^0 dienen kann (vgl. Abschnitt 1.2.2), kann bereits ohne das Vorhandensein eines Eduktes abgeschätzt werden, ob er für eine bestimmte Reaktion in Betracht gezogen werden kann. Der Spitzenstrom j_P des CVs ist dabei nach Randles und Sevcik vom Potentialvorschub ν abhängig, sofern sich das Redoxpaar elektrochemisch reversibel verhält und frei diffundieren kann:^[50]

$$j_P = 0.4463 n F c_{\text{cat}} \left(\frac{n F \nu D}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

n entspricht der Zahl der in diesem Schritt übertragenden Elektronen, F der FARADAY-Konstante, c_{cat} der Katalysatorkonzentration, R der idealen Gaskonstante, T der Temperatur und D dem Diffusionskoeffizienten des Katalysators. Anhand dieser Gleichung kann ebenfalls festgestellt werden, ob eine redoxaktive Spezies frei diffundieren kann. Dann zeigt nämlich eine Auftragung von j_P gegen $\nu^{1/2}$ einen linearen Anstieg. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Katalysator kein chemisch reversibles Verhalten im CV zeigen muss,^B wobei allerdings eine Konkurrenz aus katalytischen und ungewollten chemischen Folgereaktionen entstehen kann. Ebenfalls ist es bei reversiblen Verhalten einfacher, einen belastbaren Wert für E_{cat}^0 abzulesen und Aussagen über eine eventuelle kinetische Hinderung des heterogenen Elektronentransfers zu treffen.

Bei Anwesenheit eines Edukts und einer ausreichenden katalytischen Aktivität ändert sich das Erscheinungsbild des CVs (Abbildung 10, blaue Kurve). Am auffälligsten ist die Ausbildung eines höheren katalytischen Spitzenstroms $j_{P,\text{cat}}$, der durch die konstante Rückbildung des Katalysators in seiner Grundform Cat_{red} zustande kommt. Als Richtlinie gilt, dass

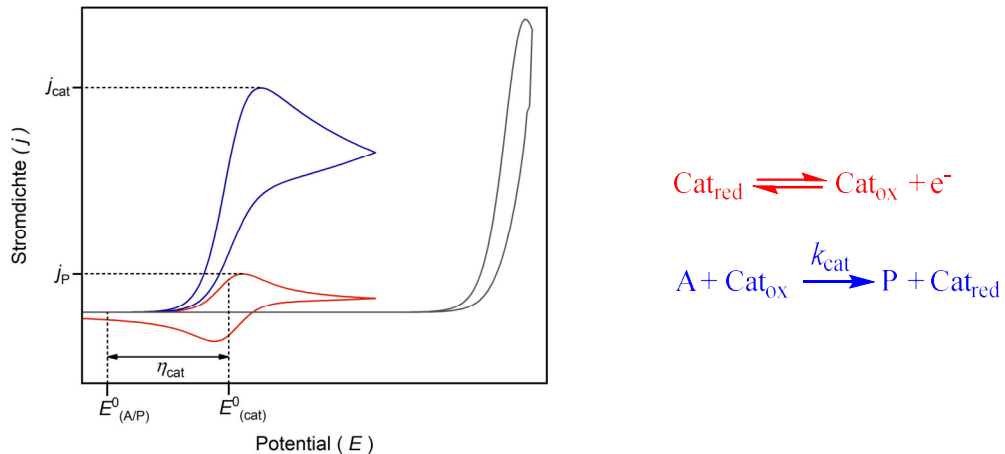


Abbildung 10: Theoretisches Beispiel für CVs einer homogenkatalytischen EC-Reaktion. Rot: Katalysator in Abwesenheit von Edukt. Blau: Katalysator in Anwesenheit von Edukt. Grau: Hintergrund mit anodischer Zersetzung des Eduktes. Die CVs wurden mittels DigiElch simuliert (Parameter: $k_s = 10^5 \text{ cm s}^{-1}$, $a = 0.5$, $k_{\text{cat}} = 5 \cdot 10^3 \text{ M s}^{-1}$, $c_{\text{cat}} = 1 \text{ mM}$, $c_A = 0.01 \text{ M}$).

^B Bei einem irreversiblen Verhalten folgt j_P zwar Gleichung (5) in einer leicht anderen Form, jedoch zeigt auch hier eine Auftragung gegen $\nu^{1/2}$ ein lineares Verhalten mit denselben Rückschlüssen.^[50]

je größer $j_{P,cat}$ ist, desto größer ist auch die Aktivität des Katalysators. Deswegen kann hiermit die Aktivität ähnlicher Katalysatoren quantitativ miteinander verglichen werden. Die genaue Form des CVs ist dabei sowohl von kinetischen Parametern der Reaktion, der Diffusion des Edukts sowie dem Potentialvorschub als Zeitskala abhängig. Üblicherweise werden die verschiedenen Formen in Abhängigkeit der genannten Parameter in einem kinetischen Zonendiagramm zusammengefasst.^[51] An dieser Stelle wird sich jedoch auf die Formen in Abbildung 10 und Abbildung 11 beschränkt.

1.2.2 Benchmarking von Elektrokatalysatoren

Beim Benchmarking von Elektrokatalysatoren geht es um die quantitative Einschätzung von Parametern, die verschiedene Katalysatoren miteinander vergleichbar machen. Dabei stehen drei wichtige Parameter im Mittelpunkt:

Die Überspannung $\eta_{cat} = E_{cat} - E^0_{(A/P)}$ ist die Potentialdifferenz zwischen dem notwendigen Potential, um eine bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $A \rightarrow P$ zu erreichen (E_{cat}) und dem Standardpotential dieser Reaktion ($E^0_{(A/P)}$).^[48] Dementsprechend repräsentiert sie die Größe einer im Vergleich zu $E^0_{(A/P)}$ zusätzlich benötigten Triebkraft. Problematisch an ihrer Ermittlung ist der Parameter E_{cat} , da dessen Bestimmung nicht einheitlich definiert ist. Hierfür werden als gängige Werte das Potential zur Aktivierung des Katalysators in Abwesenheit des Edukts (E^0_{cat}) oder das Halbstufenpotential des katalytischen Signals genannt ($E_{cat/2}$). Letzterer wurde von APPEL, HELM et al. als besonders zuverlässig beschrieben.^[52] Eine weitere Definitionen für E_{cat} bezieht sich auf das Potential am Anfang des katalytischen Signals, was allerdings auf rein subjektiver Wahrnehmung beruht. Ebenfalls ist dessen Maximum als Definition zu finden, welches jedoch nicht durch thermodynamische Größen, sondern durch die Diffusionslimitierung des Edukts bestimmt wird. In der Praxis können mit Abweichungen von einigen 100 mV gerechnet werden, weswegen ein Vergleich von Werten aus verschiedenen Systemen bzw. Quellen vorsichtig erfolgen sollte.^[53]

Die apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} (auch k_{obs} oder TOF_{max}) beschreibt die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion durch eine zusammengefasste Geschwindigkeitskonstante. Kinetisch betrachtet kann sie sich entweder auf einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beziehen oder sich aus verschiedenen Konstanten und z.B. auch der Eduktkonzentration zusammensetzen. Sie ist daher von den Reaktionsbedingungen abhängig.^[48] In Abschnitt 1.2.2 werden verschiedene Methoden zur Bestimmung von k_{app} beschrieben.

Die Wechselzahl (TOF) gibt die Anzahl von Umsätzen eines Katalysatormoleküls pro Zeiteinheit an. In der Elektrochemie bezieht sie sich nur auf die Moleküle innerhalb der Diffusions-Reaktionsschicht vor der Elektrodenoberfläche, nicht auf alle Katalysatormoleküle im Elektrolyten. Der wichtigste Unterschied zu k_{app} ist, dass die Wechselzahl von der angelegten Überspannung^C $\eta = E - E^0_{(A/P)}$ abhängt, was mit Gleichung (6) beschrieben wird:^[54]

$$TOF = \frac{TOF_{max}}{\left(1 + \exp\left(-\frac{F}{RT}\eta_{cat}\right) \cdot \exp\left(-\frac{F}{RT}\eta\right)\right)} \quad (6)$$

^C Es sei betont, dass sich die Überspannung η auf die während eines elektrochemischen Experimentes an eine Elektrode angelegte Überspannung bezieht und von η_{cat} zu unterscheiden ist.

Neben $TOF_{\max} = k_{\text{app}}$ ist daher auch TOF_0 , der Wert für eine Überspannung η von null Volt, als Vergleichskriterium zu finden. Letzterer spiegelt eine Art intrinsische Aktivität eines Katalysators wider.^[48]

Entsprechend dieser Gleichung können Katalysatoren auch in sogenannten Tafel-Auftragungen miteinander verglichen werden, in welchen $\log(TOF)$ gegen η aufgetragen ist. Ein Beispiel für eine solche Auftragung ist in Abbildung 13 (Seite 19) zu finden. Da aufgrund der Abhängigkeit von TOF und η ein direkter Vergleich einzelner Werte irreführend sein kann, bietet sich durch Tafel-Auftragungen die Möglichkeit eines umfassenderen Vergleiches über einen Bereich von Überspannungen, typischerweise von TOF_0 bis TOF_{\max} .^[55]

1.2.3 Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten

Die Peakform des katalytischen Stroms in Abbildung 10 kommt durch eine Verknappung des Edukts an der Elektrodenoberfläche zustande. Dementsprechend ist dieser Bereich des CVs nicht vollständig durch die Kinetik der Reaktion kontrolliert, sondern unterliegt auch Diffusionseffekten, deren Anteil bei zunehmendem Umkehrpotential (also längerer Messzeit) zunimmt. Eine Erhöhung des Potentialvorschubs und damit eine Verkürzung der Zeitskala können dazu führen, dass sich das Erscheinungsbild des CVs ändert, wie in Abbildung 11 (links) gezeigt wird. Im Idealfall erreicht das CV eine S-Form, bei der Vor- und Rücklauf übereinander liegen. Zusätzlich bildet sich bei hohen Potentialen ein Plateau aus, dessen Strom unabhängig vom Potentialvorschub ist (Abbildung 11, mitte). Eine solche Form ist ausschließlich durch die Reaktionskinetik kontrolliert und die Eduktkonzentration ist an der Elektrodenoberfläche zu allen Zeitpunkten der Messung näherungsweise gleich der Konzentration innerhalb der Elektrolytphase. Diffusionseffekte durch eine Verarmung von Edukt nahe der Elektrode sind demnach ausgeschlossen. Wenn es in der Reaktion einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gibt, kann der Kurvenverlauf durch Gleichung (7) beschrieben werden.^[56]

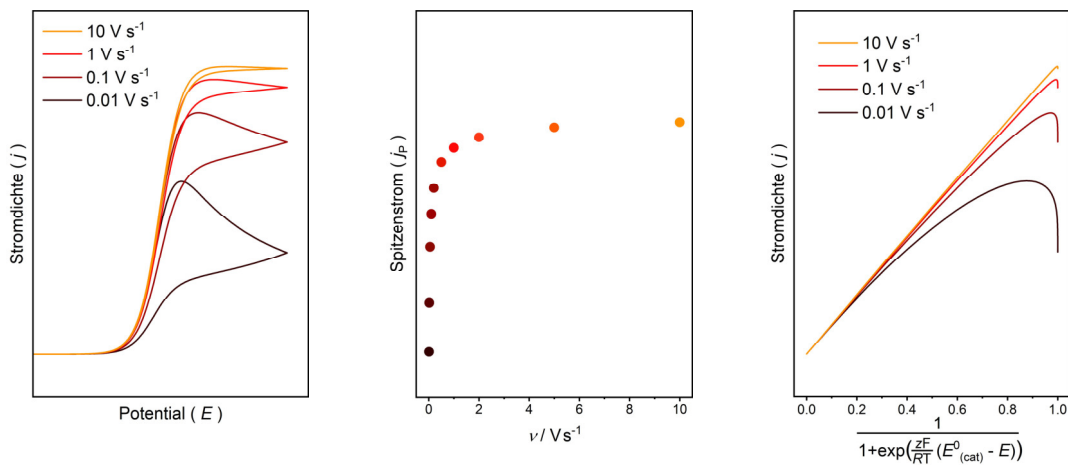


Abbildung 11: Links: Änderung der Form katalytischer CVs bei Erhöhung des Potentialvorschubs. Mitte: Entsprechende Änderung der katalytischen Spitzenströme. Rechts: Beispiel für die Linearisierung einer *foot-of-the-wave*-Analyse. Die CVs wurden mittels DigiElch nach dem Mechanismus aus Abbildung 10 simuliert (Parameter: $k_s = 10^5 \text{ cm s}^{-1}$, $a = 0.5$, $k_{\text{cat}} = 5 \cdot 10^4 \text{ M s}^{-1}$, $c_{\text{cat}} = 1 \text{ mM}$, $c_A = 0.5 \text{ M}$).

$$j = \frac{zFc_{cat}\sqrt{D_{cat} \cdot k_{app}}}{1 + \exp\left(\frac{zF}{RT}(E_{cat} - E)\right)} \quad (7)$$

z entspricht der nötigen Anzahl an Elektronen für einen vollen katalytischen Umsatz und D_{cat} dem Diffusionskoeffizienten des Katalysators. Im Bereich des Plateaustroms $j_{P,cat}$ (s. unten) ist der Term $E_{cat} - E$ ausreichend negativ und der Exponentialterm wird vernachlässigbar klein. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (7) zu:^[56]

$$j_{P,cat} = zFc_{cat}\sqrt{D_{cat} \cdot k_{app}} \quad (8)$$

Aus Gleichung (8) lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{app} bereits durch Messung des katalytischen Spitzenstromes berechnen. Da der Diffusionskoeffizient häufig unbekannt ist, wird diese Gleichung üblicherweise noch auf die Gleichung (5) normiert, wodurch D_{cat} nicht weiter berücksichtigt werden muss:^[48]

$$\frac{j_{P,cat}}{j_P} = 2.44 \cdot \frac{n}{z^{3/2}} \cdot \sqrt{\frac{RT}{Fv}} \cdot \sqrt{k_{app}} \quad (9)$$

Es ist nicht immer möglich, die oben beschriebene S-Form zu erreichen. Dies kann z.B. dann eintreten, wenn die Eduktkonzentration in ihrer Löslichkeit begrenzt ist oder es zu ungewollten Nebenprozessen kommt. Dann ist es sinnvoll, die Berechnungen auf den anfänglichen Teil der Kurve zu beschränken, welcher im Idealfall nicht von Abweichungen vom idealen Verhalten betroffen ist (*foot-of-the-wave-analysis*, *FOWA*).^[54] Am Anfang der Kurve haben die störenden Prozesse noch nicht genug Zeit gehabt, um zum Tragen zu kommen und die Kurve folgt hier zumindest für einen limitierten Bereich Gleichung (7). Eine Auftragung wie in Abbildung 11 (rechts) ergibt dann eine Gerade mit der Steigung $zFc_{cat}(D_{cat} \cdot k_{app})^{1/2}$, aus welcher die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden kann. In Analogie zu der oben beschriebenen Herangehensweise wird statt der Stromdichte häufig j/j_P aufgetragen, um D_{cat} aus der Gleichung zu entfernen. Als Steigung m_{FOWA} ergibt sich dann ebenfalls der rechte Term aus Gleichung (9). Abbildung 11 zeigt exemplarisch eine solche *foot-of-the-wave*-Analyse bei verschiedenen Potentialvorschüben. Im rechten Teil ist zu erkennen, dass im anfänglichen Bereich die Linearität stets gegeben ist, im späteren Verlauf jedoch abweicht. Je größer die Unterschiede in den CVs vom idealen Verhalten sind, desto eher weicht dabei auch die *FOWA*-Auftragung vom linearen Verhalten ab. Für manche Reaktionsmechanismen kann es dabei zu einer abweichenden mathematischen Behandlung kommen kann, über die im Einzelfall entschieden werden muss.^[55]

Zuletzt bietet sich auch die Möglichkeit, k_{app} nach Gleichung (7) aus dem zeitlich konstanten Verlauf der Stromdichte j einer potentiostatischen Elektrolyse bei einem Potential E zu berechnen.^[57] Hier ist besonderes darauf zu achten, dass es nicht zu störenden Nebenreaktionen kommt, da diese durch den deutlich längeren zeitlichen Verlauf einer Elektrolyse weit- aus stärker ins Gewicht fallen können. Ebenfalls kann es schwer sein, einen zeitlich konstanten Strom zu erreichen, weshalb in der Literatur gängiger Weise ein zeitlich gemittelter Wert, oder ein Strom im anfänglichen Bereich der Elektrolyse gewählt wird. Letzteres könnte potentielle Nebenreaktionen weniger stark mit einbeziehen, einen konstanten Strom jedoch überschätzen.

1.3 Elektrokatalytische Reduktion von CO₂

Die elektrochemische Reduktion von Kohlenstoffdioxid (CO₂) ist eine vielversprechende Möglichkeit der Nutzbarmachung des Moleküls als C₁-Baustein für die Synthese. Dies zeigt sich auch darin, dass die Thematik innerhalb der letzten Jahre in zahlreichen Reviews diskutiert wurde.^[47,58–62] Im Folgenden sollen die wichtigsten Aspekte der (homogenen) elektrokatalytischen Reduktion von CO₂ erörtert werden.

1.3.1 Mögliche Reduktionspfade

Es bestehen verschiedene Möglichkeiten der Reduktion von CO₂, bei denen insgesamt zwei, vier, sechs oder acht Elektronen übertragen werden und Kohlenstoffmonoxid (CO), Ameisensäure (HCOOH), Oxalsäure (H₂C₂O₄), Formaldehyd (CH₂O) sowie Methanol (CH₃OH) zu den häufigsten Produkten zählen. Die gezielte Bildung höherer Reduktionsprodukte wie z.B. Methan (CH₄), Ethylen (C₂H₄) oder Ethanol (CH₃CH₂OH) wird meistens nur in der heterogenen Katalyse beobachtet, während sie in der homogenen Katalyse nur aus Nebenreaktionen hervorgehen.^[62] Alle Reaktionen haben dabei die Kopplung mit Protonierungsschritten gemeinsam. Eine Auswahl bestimmter Reaktionswege für wässrige Lösungen ist in Tabelle 2 mit den dazugehörigen Standardpotentialen E^{00} zusammengefasst.^[60] Einen Vergleich mit organischen Elektrolyten ist in Tabelle 3 zu finden. Letztere sind vor allem wegen der besseren Löslichkeit von CO₂ (z.B. 0.28 mol L⁻¹ in CH₃CN, 0.20 mol L⁻¹ in DMF)^[63] interessant, weil die Löslichkeit von CO₂ in Wasser bei neutralem pH-Wert mit 0.04 mol L⁻¹ relativ gering ist.^[64] Eine Erhöhung des pH-Wertes (>8) erhöht zwar dessen Löslichkeit, führt aber zur Bildung von Carbonaten, welche noch schwerer zu reduzieren sind. Die angegebenen Werte für E^{00} stammen aus Berechnungen der freien Reaktionsenthalpie und repräsentieren daher nur eine thermodynamische Sichtweise, aus welcher die Reaktionen

Tabelle 2: Auswahl von Reduktionsmöglichkeiten für CO₂ in wässriger Lösung, zusammen mit dem entsprechenden Standardpotential E^{00} .^[60]

Reduktionsgleichung				E^{00} (vs. SHE) / V
CO ₂	+ 1e ⁻	\rightleftharpoons	CO ₂ • ⁻	-1.91 ^{a)}
CO ₂ (g) + 2H ⁺	+ 2e ⁻	\rightleftharpoons	HCOOH(l)	-0.25
CO ₂ (g) + H ₂ O(l)	+ 2e ⁻	\rightleftharpoons	HCOO ⁻ (aq) + OH ⁻	-1.08
CO ₂ (g) + 2H ⁺	+ 2e ⁻	\rightleftharpoons	CO(g) + H ₂ O(l)	-0.11
CO ₂ (g) + H ₂ O(l)	+ 2e ⁻	\rightleftharpoons	CO(g) + 2OH ⁻	-0.93
CO ₂ (g) + 4H ⁺	+ 4e ⁻	\rightleftharpoons	CH ₂ O(l) + H ₂ O	-0.07
CO ₂ (g) + 3H ₂ O(l)	+ 4e ⁻	\rightleftharpoons	CH ₂ O(l) + 4OH ⁻	-0.90
CO ₂ (g) + 6H ⁺	+ 6e ⁻	\rightleftharpoons	CH ₃ OH(l) + H ₂ O	+0.02
CO ₂ (g) + 5H ₂ O(l)	+ 6e ⁻	\rightleftharpoons	CH ₃ OH(l) + 6OH ⁻	-0.81
CO ₂ (g) + 8H ⁺	+ 8e ⁻	\rightleftharpoons	CH ₄ (g) + 2H ₂ O(l)	-0.17
CO ₂ (g) + 6H ₂ O(l)	+ 8e ⁻	\rightleftharpoons	CH ₄ (g) + 8OH ⁻	-0.66
2 CO ₂ (g) + 2H ⁺	+ 2e ⁻	\rightleftharpoons	H ₂ C ₂ O ₄ (aq)	-0.50
2 CO ₂ (g)	+ 2e ⁻	\rightleftharpoons	C ₂ O ₄ ²⁻ (aq)	-0.59
2 CO ₂ (g) + 12H ⁺	+ 12e ⁻	\rightleftharpoons	CH ₂ CH ₂ (g) + 4H ₂ O(l)	+0.06
2 CO ₂ (g) + 12H ⁺	+ 12e ⁻	\rightleftharpoons	CH ₃ CH ₂ OH(l) + 3H ₂ O(l)	+0.08

^{a)}Wert entnommen aus ref. [59] und für SHE-Referenzsystem umgerechnet nach Ref. [65].

bereits bei geringen Potentialen ablaufen sollten. Durch die Kopplung mit einer Protonenaufnahme führt eine Erhöhung der Protonenverfügbarkeit zu einer gleichzeitigen anodischen Verschiebung des Standardpotentials, was auch aus der NERNST-Gleichung für die entsprechenden Reaktionen hervorgeht (vgl. Gleichung (1) auf Seite 3). Dies ist in Tabelle 2 an den Unterschieden zwischen den Reaktionen mit H^+ bzw. H_2O als Reaktionspartner sichtbar und wird in Tabelle 3 auch bei der Änderung der Protonenquelle von H_2O zu HBF_4 in DMF deutlich.

Die *Outer-Sphere*-Reduktion ohne Protonenaufnahme hingegen weist aufgrund der Änderung der linearen Geometrie zu einem gewinkelten Radikalanion eine große Reorganisationsenergie auf, was sich in einem deutlich negativen Reduktionspotential zeigt (s. Tabelle 2, Zeile 1).^[66] Sie endet üblicherweise in der Dimerisierung zweier Radikalanionen unter Bildung von Oxalat. Da die übrigen Reduktionssequenzen mit dieser einfachen Reduktion initiiert werden, ist demnach bei einer unkatalysierten Reaktionsführung mit hohen Überspannungen zu rechnen. Unabhängig davon ist auch die Kinetik häufig ein limitierender Faktor, dem durch zusätzliche Triebkraft in Form einer Überspannung entgegengewirkt werden muss. Generell laufen also die Reduktionsschritte nicht so leicht ab, wie die berechneten Potentiale in Tabelle 2 und Tabelle 3 es angeben. Eine weitere Herausforderung für die Reduktion sind die vielen möglichen Reaktionspfade selbst (inklusive der Protonenreduktion bzw. Wasserstoffentwicklung als Konkurrenzreaktion), da bei der direkten Reaktion eine gezielte Steuerung fast unmöglich ist und somit ein Produktgemisch erhalten wird.

Aufgrund der vielen verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten sowie der auftretenden Überspannungen ist der Einsatz von effektiven Elektrokatalysatoren für eine gezielte Reduktion unerlässlich. Grundsätzlich können die verwendeten Katalysatoren auf diesem Gebiet in Homogen- und Heterogenkatalysatoren eingeteilt werden. Heterogene Katalysatoren sind gängiger Weise Elektroden aus Metallen (z.B. Pt, Au, Cu oder Ag),^[69] Legierungen,^[70] Übergangsmetalloxiden bzw. -chalkogeniden^[71] oder MOFs. Auch Mischungen dieser Materialien sind möglich.^[72] Eine Vorhersage der Reaktivität ist hier schwer zu treffen, da sie eine starke Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und häufig auch von der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche aufweisen.^[73] Allgemein reagieren Katalysatoren für die Reduktion von CO_2 sehr sensibel auf Änderungen der Reaktionsbedingungen.

Homogene Katalysatoren sind in der Regel metallorganische Verbindungen, deren Metallatom das katalytisch aktive Zentrum darstellt. Ihre Ligandensphäre ist häufig aus stickstoffhaltigen Chelatliganden aufgebaut, wobei 2,2'-Bipyridin (bpy) oder 2,2':6',2''-Terpyridin

Tabelle 3: Auswahl von Reduktionsmöglichkeiten für CO_2 in verschiedenen Elektrolyten, zusammen mit dem entsprechenden Standard Redoxpotential E^0 .

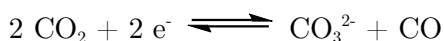
Reaktionsgleichung	Elektrolyt	E^{00} (vs. NHE) ^{a)} / V
$CO_2(g) + 1e^- \rightleftharpoons CO_2^{\bullet-}$	DMF	-1.96 ^[67]
$CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CO(g) + H_2O$	CH_3CN	+0.51 ^[68] , -0.65 ^[57]
	DMF	-0.10 ^[68]
	DMF + HBF_4	-0.26
	DMF + 2 M H_2O	-0.69
$CO_2(g) + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons CH_4(g) + 2H_2O$	CH_3CN	+0.78 ^[68]
	DMF	+0.15 ^[68]

^{a)} Werte sind für das NHE-Referenzsystem umgerechnet nach ref. [65].

(terpy) sowie zyklische Liganden wie Porphyrine oder Cyclam oft als Grundstruktur zu finden sind. Auch terminale Carbonylliganden werden häufig in Kombination mit diesen eingesetzt. Als Metallzentren kommen eine Vielzahl von edlen (z.B. Pd, Re, Ru) und unedlen Übergangsmetallen (z.B. Fe, Mn, Ni) zum Einsatz, wobei im Fall von Palladium anstelle von stickstoffhaltigen Liganden Phosphine gängig sind.^[47,62] Seltener werden organische Moleküle als Elektrokatalysatoren behandelt.^[58,59] Eine Vielzahl an homogenen Katalysatoren stammen dabei ursprünglich aus anderen Forschungsgebieten, weshalb z.B. solche aus photokatalytischen Reaktionen oder Hydrierungen für die Anwendung in der Elektrochemie adaptiert werden.^[47]

Die Art von Liganden und Metallzentren trägt wesentlich zu der Reaktivität eines Katalysators bei, sodass sich hiermit Reaktionsgeschwindigkeit, Selektivität und die nötige Überspannung in einem gewissen Maß einstellen lassen. Exakte Vorhersagen über die Reaktivität eines Katalysators lassen sich auch hier nur schlecht treffen, da die genannten Parameter häufig miteinander verbunden sind.

Eine Gemeinsamkeit ist allerdings, dass ein häufiges Reduktionsprodukt CO darstellt, auf welches sich hier auch fokussiert wird. Generell können viele Homogenkatalysatoren nur die zweifach reduzierten Produkte erzeugen. Bei der Art der Metallzentren existieren einige konstante Trends: Zum einen gelten Edelmetalle wie Pd, Ru, Re und Rh in vielen Beispielen als Maßstab in Bezug auf Reaktivität und Selektivität.^[74,75] Weiterhin zeigen Katalysatoren, die auf unedlen Übergangsmetallen wie Ni, Mn, Fe, Mo oder W basieren, fast ausschließlich in Anwesenheit schwacher BRØNSTED-Säuren Aktivität.^[47] Edelmetallbasierte Katalysatoren hingegen zeigen auch ohne die Zugabe von BRØNSTED-Säuren als Protonenquelle Aktivität, auch wenn sich eine Zugabe positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt. Im Falle der Abwesenheit einer Protonenquelle kommt es zu einer reduktiven Disproportionierung von zwei Molekülen CO₂ unter Bildung von Carbonat und CO:^[76]



1.3.2 Aktuelle Trends der Forschung an Homogenkatalysatoren

Während das Forschungsgebiet der homogenen Katalysatoren für die Reduktion von CO₂ vor über zehn Jahren von 4d und 5d-Übergangsmetallkomplexen dominiert wurde, gab es innerhalb der letzten Jahre verstärkte Forschungen an homogenen Katalysatoren auf Basis unedler 3d-Metalle. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf den Metallen Eisen und Mangan,^[61] aufgrund ihres häufigen Vorkommens in der Erdkruste.^[64] Auch bei Komplexen des Nickels wurden deutliche Fortschritte erzielt.^[77,78] Meistens benötigen diese Katalysatoren ein aufwendiges Ligandendesign zum Erreichen einer ausreichend hohen katalytischen Aktivität, was im Kontrast zu ihren 4d und 5d Analoga steht. Eine direkte Substitution der Edelmetallzentren durch unedlere Analoga ist zwar in manchen Fällen möglich, allerdings meist nur unter Einbußen wichtiger katalytischer Eigenschaften. Die Situation lässt sich gut am Vergleich der Komplexe **5**^[76,79] und **6a**^[80] verdeutlichen (s. Abbildung 12). Dementsprechend liegt ein großer Fokus der Forschung auf dem Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität sowie allgemeinen mechanistischen Details von Katalysezyklen. Im Umkehrschluss haben eben diese Kenntnisse entscheidend zur Weiterentwicklung des Katalysatordesigns beigetragen. Eine besonders hervorzuhebende Entwicklung wurde auf dem Gebiet der Mangan-Bipyridin-Katalysatoren von KUBIAK et al.^[74,81–84] sowie an Eisen-Porphyrin-

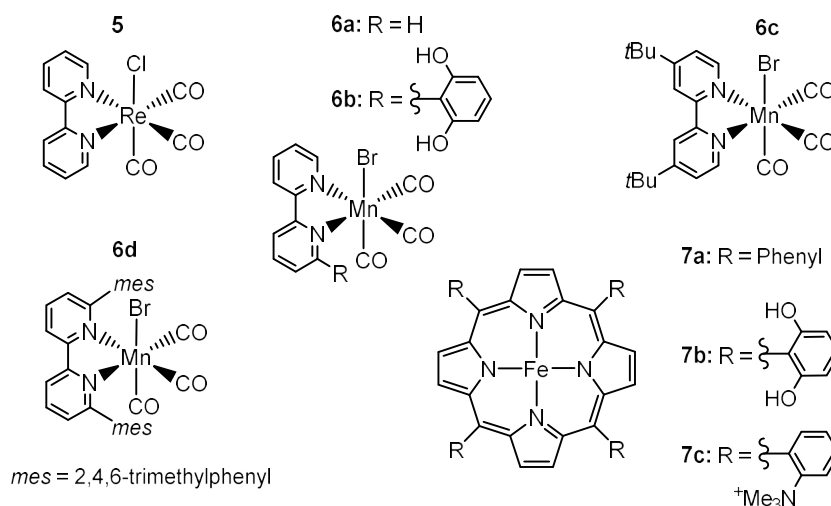


Abbildung 12: Ausgewählte Beispiele für molekulare CO₂-Reduktionskatalysatoren.

Katalysatoren von SAVÉANT et al. realisiert.^[57,85,86,87]

Der zugrunde liegende Komplex der Mn-bpy-Katalysatoren **6a** zeigt eine geringe Wechselzahl ($k_{\text{kat}} = 2.5 \text{ s}^{-1}$).^[80] Die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen am Bipyridin-Liganden (**6c**^[74] und **6d**^[84]) und eine Optimierung der Protonenquelle brachte jedoch eine deutliche Verbesserung der katalytischen Aktivität mit sich ($k_{\text{kat}} = 5000 \text{ s}^{-1}$ für **6d**). Der Effekt konnte auf die Unterbindung der reversiblen Bildung eines katalytisch inaktiven Dimers des einfach reduzierten Katalysators zurückgeführt werden („Off-Cycle-Equilibrium“, vgl. Abschnitt 3.1.1). Dieses ist zwar keine Deaktivierung im herkömmlichen Sinne, vermindert allerdings die Konzentration der katalytisch aktiven Spezies und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Klasse von Katalysatoren wird in Abschnitt 3.1.1 genauer beschrieben.

Die Grundlegende Struktur der Eisen-Porphyrin-Komplexe ist Komplex **7a**, welcher bereits eine deutliche katalytische Aktivität zeigt ($k_{\text{kat}} = 2.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$).^[85,88] Hier führten 2,6-Dihydroxyphenyl-Einheiten am Porphyrinring (**7b**) zu der Generierung einer lokalen Protonenquelle am Katalysator, die formal einer Konzentration von 150 mol L⁻¹ Phenol entspricht.^[57] Es sei erwähnt, dass hierdurch nicht auf den Zusatz einer Protonenquelle in Form einer BRØNSTED-Säure verzichtet werden kann. Dennoch führt die räumlich günstige Ausrichtung der Hydroxygruppen zu der Bildung einer Wasserstoffverbrückten Struktur und Stabilisierung eines Eisen-CO₂-Adduktes, verbunden mit einer Steigerung der Aktivität auf Umsatzzahlen bis zu $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Einen ähnlich stabilisierenden Effekt ist bei Komplex **7c** zwischen dem Addukt und den Trimethylaminkationen zu beobachten.^[86] Hier führt die vierfach positive Ladung im Molekül zusätzlich zu einer anodischen Verschiebung des Reduktionspotentials auf eine Überspannung von nur 200 mV gegenüber dem thermodynamischen Standardpotential des CO₂/CO-Paares. Einen ähnlichen, wenn auch geringeren Effekt konnte im Falle des manganbasierten Systems die Zugabe von Mg²⁺-Ionen als LEWIS-Säure bewirken. Zusätzlich wurde hier auch die Möglichkeit einer Reduktion ohne Protonenquelle unter Bildung von CO/CO₃²⁻ beobachtet.^[81] Die Einführung einer lokalen Protonenquelle wurde anhand von **6b** auch auf dieses System übertragen, ebenfalls verbunden mit einer Steigerung der Umsatzzahl ($k_{\text{kat}} = 185 \text{ s}^{-1}$) im Vergleich zum unsubstituierten **6a**.^[89] Auch hier konnte bei einem ähnlichen Katalysator mit einem 2-Hydroxyphenylrest an derselben Position eine katalytische Aktivität ohne Zusatz einer externen Protonenquelle

nachgewiesen werden, wobei sie sich in der gleichen Größenordnung wie die von **5** ohne Protonenquelle befindet.^[83] Die verschiedenen katalytischen Aktivitäten der besprochenen Katalysatoren sind in Abbildung 13 als Tafel-Auftragung zusammengefasst.

Bisher hat die elektrochemische Reduktion von CO₂ noch keine industrielle Anwendung gefunden, auch wenn bereits vereinzelt daran gearbeitet wird.^[90] Die aktuellen katalytischen Systeme gelten dafür als nicht ausreichend rentabel in Hinsicht auf Aktivität, Stabilität und Selektivität. Weiterhin sind viele der Systeme noch nicht für eine Anwendung in der Industrie, sondern vielfach für mechanistische Untersuchungen in der Forschung optimiert.^[60] Tendenziell weisen heterogene Katalysatoren eine größere Stabilität auf und reagieren schneller, jedoch mit geringerer Selektivität. Homogene Katalysatoren hingegen weisen häufig eine hohe Selektivität auf und sind aufgrund ihrer molekular definierten Struktur einfacher zu charakterisieren. Sie sind allerdings weniger stabil und haben im Schnitt geringere Umsatzzahlen. Weiterhin sind homogene Katalysatoren meist nur auf die Bildung der zweifach reduzierten Produkte beschränkt. Eine vielversprechende Herangehensweise ist es, die gewonnenen mechanistischen Erkenntnisse zur Erhöhung der Selektivität auf die heterogene Katalyse zu übertragen. In manchen Fällen geschieht die Kombination auch direkt durch eine Immobilisierung auf Elektroden^[62] oder Membranen.^[78]

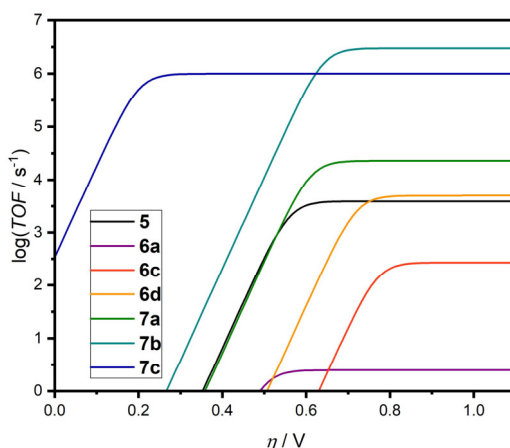


Abbildung 13: Tafel-Auftragung für die Katalysatoren aus Abbildung 12 und Tabelle 4 (siehe Anhang, Seite 41).

1.3.3 Motivation zur Reduktion von CO₂

In der Literatur werden hauptsächlich drei verschiedene Motivationen für die elektrochemische Reduktion von CO₂ genannt.^[91]

Ein häufig genannter Anreiz ist die Reduzierung des Treibhauseffektes durch eine Verringerung des CO₂-Gehalts in der Atmosphäre. Praktisch betrachtet ist diese Idee allerdings unrealistisch. Zum einen ist die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre mit etwa 400 ppm^[92] für eine effektive Nutzung als Edukt recht klein. Zum anderen ist die CO₂-Bilanz eines solchen Prozesses (inklusive Anreicherung, Aufreinigung der Produkte etc.) bisweilen positiv.^[93] Bei einer positiven Bilanz emittiert ein Prozess insgesamt mehr CO₂, als er bindet. Selbst bei negativer Bilanz, welche für eine signifikante Absenkung der CO₂-Konzentration notwendig wäre, würde ein Prozess die Größenordnung der anthropogenen Emission von ca. 36 Gt/a^[92] nicht erreichen können. Zum Vergleich liegt der derzeitige, jährliche Verbrauch an CO₂ in der chemischen Industrie bei nur ca. 130 Mt.^[94]

Weiterhin wird die Thematik im Zusammenhang zur Erzeugung von Energieträgern diskutiert. Es wäre denkbar, Energie mittels CO_2 in Form von Kohlenwasserstoffen (z.B. Methan), Methanol oder Ameisensäure zu speichern. Diese Stoffe könnten dann entweder als Kraftstoff verbrannt oder in Brennstoffzellen verwertet werden. Prinzipiell gilt auch hier, dass eine sinnvolle Größenordnung momentan nicht erreicht werden kann. Auch müssten deutliche Fortschritte bei erreichbaren Wirkungsgraden während der Speicherung und Freisetzung als Energieform gemacht werden, um einen ökologisch und ökonomisch sinnvollen Prozess zu etablieren. Erst dann wäre es denkbar, CO_2 lokal zum Speichern von überschüssiger elektrischer Energie einzusetzen.

Zuletzt bietet die Reduktion von CO_2 einen möglichen Einsatz des Moleküls als C_1 -Synthesebaustein. Da viele Prozesse in der organischen Synthese eine Erhöhung der Anzahl an Kohlenstoffatomen innerhalb eines Moleküls mit sich bringen, wäre CO_2 eine günstige und theoretisch reichlich verfügbare Kohlenstoffquelle. In einigen Prozessen, z.B. der Synthese von Harnstoff oder Salicylsäure, wird CO_2 bereits direkt eingesetzt. Nachteilig an der direkten Verwendung ist allerdings die geringe Reaktivität und eingeschränkte Produktvielfalt. Die Reduktion zu verschiedenen, reaktiveren Formen eines C_1 -Bausteines würde diesen Problemen entgegenwirken. Beispielsweise könnte es in Form von Kohlenstoffmonoxid für Carbonylierungen,^[95] zur Phosgensynthese^[96] oder in der FISCHER-TROPSCH-Synthese^[97] eingesetzt werden. Methanol oder Ameisensäure stellen weitere Reaktionsprodukte von großer industrieller Relevanz dar.

2 Ziel der Arbeit

Die elektrochemische Synthese, im Speziellen die elektroorganische Synthese, stellt in vielerlei Hinsicht eine nachhaltige Möglichkeit zur Darstellung wertvoller Verbindungen dar. In manchen Fällen jedoch ergeben sich Schwierigkeiten hinsichtlich Selektivität oder Reaktionsgeschwindigkeit. Dann kann das Einbinden katalytischer Prozesse ein System diesbezüglich deutlich verbessern und im Zuge dessen die elektrochemischen Methoden so für eine breiteres Anwendungsspektrum attraktiv machen.

Im Rahmen von vier Fallstudien sollen verschiedene Möglichkeiten der Verknüpfung katalytischer und elektrochemischer Prozesse untersucht werden. Fallstudie 1 (Kapitel 3.1.2) und 2 (Kapitel 3.1.3) behandeln die elektrokatalytische Reduktion von CO_2 und bauen auf bereits bekannten, photokatalytischen Systemen auf. Fallstudie 3 (Kapitel 3.2.1) befasst sich mit der elektrochemischen Katalyse, einem bisher wenig erforschten Konzept, am Beispiel der elektrochemischen Variante der NEWMAN-KWART-Umlagerung. Innerhalb von Fallstudie 4 (Kapitel 3.3.1) sollen die Möglichkeiten der Überführung eines indirekten *Ex-cell*-Verfahrens in die katalytische *In-cell*-Variante am Beispiel einer hypervalenten Iodverbindung untersucht werden.

In den Fallstudien stehen mechanistische Untersuchungen zur Entwicklung eines besseren molekularen Verständnisses der behandelten Systeme im Mittelpunkt. Dieses Wissen soll nicht nur die behandelten Systeme verbessern, sondern auch auf zukünftige übertragen werden können. Weiterhin soll es die Möglichkeit eines Vergleiches mit alternativen (z.B. photokatalytischen oder thermisch aktivierten) Prozessen erlauben.

3 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Teil der Arbeit soll zusammenfassend auf die Publikationen sowie die Motivation dahinter eingegangen werden. Ebenfalls sollen sie innerhalb ihres Forschungsgebietes hinsichtlich des aktuellen Stands der Technik eingeordnet werden. Dabei stehen mechanistische Untersuchungen zur Entwicklung eines besseren, molekularen Verständnis der behandelten Systeme im Mittelpunkt. Der erste Teil beschäftigt sich mit der elektrokatalytischen Reduktion von CO_2 anhand von zwei Fallstudien: eine mit einem eisenbasierten und eine mit einem manganbasierten Katalysator. Der zweite Teil dieses Kapitels behandelt die elektrochemische Katalyse an einer Fallstudie über die elektrochemische Variante der NEWMAN-KWART-Umlagerung sowie der Entwicklung eines Modells zu deren Vorhersagbarkeit für unbekannte Edukte. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels, der vierten Fallstudie, wird der Einsatz des Iod(I/III) -Redoxpaares als Katalysator behandelt.

3.1 Elektrokatalytische Reduktion von CO_2

Aufgrund struktureller Ähnlichkeiten der innerhalb von Fallstudie 1 behandelten Katalysatoren zu den Mangan-Bipyridin-Katalysatoren von KUBIAK et al., sollen diese Systeme als Referenz zunächst genauer betrachtet werden, um anschließend die mechanistischen Details besser vergleichen zu können.

3.1.1 KUBIAKs Mangan-Bipyridin-Katalysatoren als Referenzsystem

Die Grundform dieser Klasse an Katalysatoren ist der Komplex *fac*- $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}]$ (mit $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$), dessen katalytische Aktivität erstmals 2011 von DERONZIER et al. beschrieben wurde (vgl. Abbildung 12).^[80] Da alle hier diskutierten Komplexe eine faciale Konfiguration aufweisen, wird die Vorsilbe im weiteren Verlauf ausgelassen. Die Struktur basiert direkt auf bereits länger bekannten und ebenfalls katalytisch aktiven Rhenium-Analoga, wobei es im Vergleich zu diesen einige wichtige Unterschiede festzustellen gibt: Mangankatalysatoren mit 4,4'-disubstituiertem bpy (R-bpy; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, t\text{Bu}$) zeigen eine um ca. 0.4 V geringere Überspannung, die jedoch mit einer deutlich geringeren katalytischen Aktivität einhergeht.^[74] Wie bereits in der Einleitung erwähnt, zeigten die manganbasierten Katalysatoren im Gegensatz zu den Re-Analoga nur in Gegenwart schwacher BRØNSTED-Säuren als Protonenquelle einen katalytischen Umsatz. Die anfangs noch geringe katalytische Aktivität mit einer TOF_{max} von 2.5 s^{-1} ($\text{R} = \text{H}$) für ein $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch (95/5) konnte von KUBIAK et al. für den *t*Bu-bpy als Ligand mit $\text{TOF}_{\text{max}} = 340 \text{ s}^{-1}$ deutlich gesteigert werden (Elektrolyt: CH_3CN , 1.4 M 2,2,2-Trifluorethanol (TFE)). Während einer potentiostatischen Elektrolyse ($E = 1.95 \text{ V}$ vs. NHE) in dem gleichen Elektrolyten zeigte der Katalysator eine über mehrere Stunden anhaltende Aktivität bei einer Stromdichte von über 25 mA cm^{-2} und 100% FE.

Neben einer Optimierung von Katalysatorstruktur und Reaktionsbedingungen gab es auch eine Reihe an mechanistischen Untersuchungen mittels Cyclovoltammetrie, Spektroelektrochemie,^[98] Pulsradiolyse,^[89] quantenchemischen Berechnungen^[75] sowie chemischen

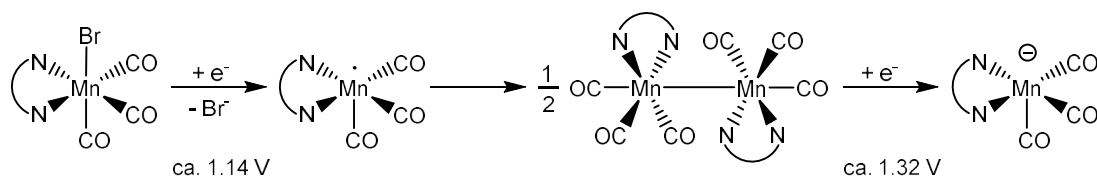


Abbildung 14: Reduktionsmechanismus der Mn-bpy-Katalysatoren in Abwesenheit von CO₂.

Kontrollexperimenten in Verbindung mit Röntgenstrukturanalytik. Basierend darauf konnte ein gutes Bild über den Reaktionsmechanismus erstellt werden.

Abbildung 14 zeigt eine Reduktionssequenz der Mn-bpy-Katalysatoren in Abwesenheit von CO₂. Sie wird mit einer reduktiven Dehalogenierung unter Bildung eines fünffach koordinierten, radikalischen Intermediates initiiert (ca. 1.14 V vs. NHE). Dieser reagiert instantan ($2k_{\text{dim}} = 1.3 \cdot 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) unter Bildung eines Dimers weiter, welches bei höheren Potentialen (ca. 1.32 V vs. NHE) zum fünffach koordinierten anionischen Komplex $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$ weiter reduziert wird. Letzterer gilt als katalytisch aktive Spezies, weswegen der ursprüngliche Komplex $\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}$ streng genommen nur einen Präkatalysator darstellt.

Ein weiterer Fortschritt konnte durch die Einführung des *mes*-Gruppe in 2,2'-Position am bpy erzielt werden (s. Abbildung 15, rechter Zyklus).^[84] Als sterisch anspruchsvoller Ligand unterbindet er die Dimerisierung, wodurch $[\text{Mn}(\text{mes-bpy})(\text{CO})_3]$ ohne diesen chemischen Zwischenschritt reduziert werden kann. Infolge dessen verläuft die Bildung der katalytisch aktiven Form ($[\text{Mn}(\text{mes-bpy})(\text{CO})_3]^-$) bereits bei -0.93 V vs. NHE, dem selben Potential wie die erste Reduktion von $[\text{Mn}(\text{mes-bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$. Es wird vermutet, dass zwischen beiden Reduktionsschritten trotzdem eine schnelle reduktive Dehalogenierung abläuft und dass beide Elektronen einzeln übertragen werden.

Der eigentliche katalytische Mechanismus ist in Abbildung 15 gezeigt und startet mit der Reaktion von CO₂ mit nachfolgender Protonenaufnahme unter Bildung einer

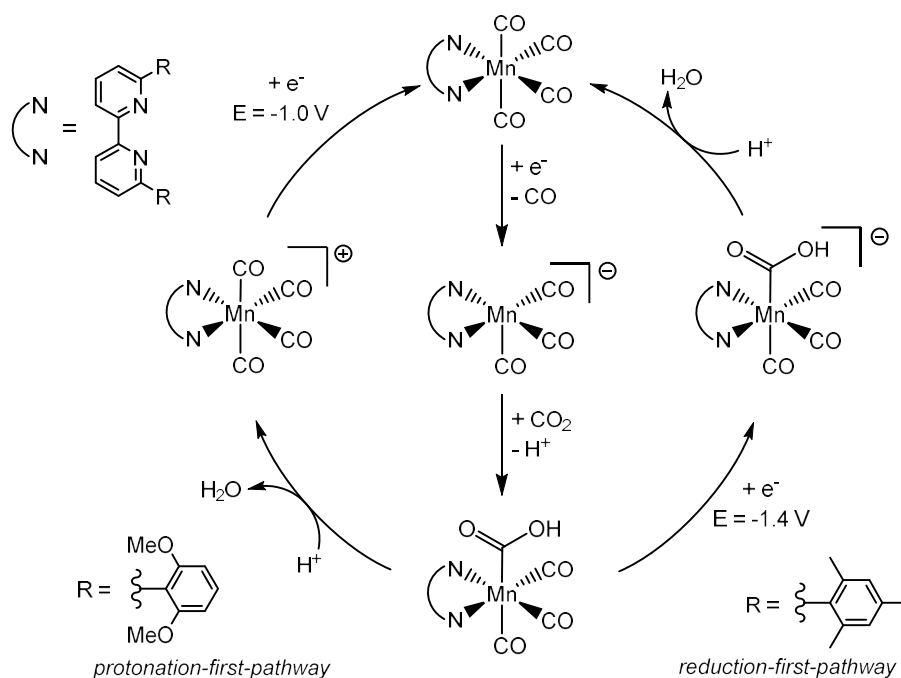


Abbildung 15: *Reduction-first-* und *Protonation-first-pathway* als Mechanismus für die Reduktion von CO₂ durch Mn-bpy-Katalysatoren.

Metallcarbonsäure. Es wurde in quantenchemischen Berechnungen gezeigt, dass die Reaktion von $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^+$ mit CO_2 leicht endergonisch verläuft und nur die folgende Protonierung eine exergonische Triebkraft darstellt.^[75] Dies wird als Ursache für die Notwendigkeit der Anwesenheit von Protonenquellen gesehen. Hiervon ausgehend gibt es, je nach Reaktionsbedingungen, zwei verschiedene Reaktionspfade.^[89] Beim *reduction-first-pathway* wird das Intermediat zuerst reduziert und anschließend unter Protonierung und Abspaltung von Wasser der Tetracarbonylkomplex $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_4]$ gebildet, beim *protonation-first-pathway* geschieht dies in umgekehrter Reihenfolge. Im Falle des *mes*-bpy-Katalysators wird der *reduction-first-pathway* bei einem Reduktionspotential von -1.4 V beobachtet, was als Potential zur CO_2 -Reduktion zwingend nötig ist, auch wenn der katalytisch aktive Komplex schon bei höheren Potentialen gebildet wird. Aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen konnte ein Wert von $\text{TOF}_{\text{max}} = 5000 \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden (Elektrolyt: CH_3CN , 1.4 M TFE).

Im Falle von 2,6-Dimethoxyphenylresten in den Positionen 2 und 2' der bpy-Liganden kann der *protonation-first-pathway* eingeschlagen werden.^[89] Die Methoxygruppen am bpy-Liganden dienen hierbei als Wasserstoffbrückenakzeptor und verringern somit die Aktivierungsenergie für die direkte Protonierung. Die nachfolgende Reduktion verläuft bei deutlich niedrigeren Potentialen (ca. 1.0 V vs. NHE). Es sei angemerkt, dass dieser Katalysator bei höheren Potentialen parallel den *reduction-first-pathway* einschlagen kann. Aufgrund der geringeren Triebkraft bei niedrigeren angelegten Überspannungen η verläuft der *protonation-first-pathway* mit $\text{TOF}_{\text{max}} = 138 \text{ s}^{-1}$ jedoch langsamer als der *reduction-first-pathway* ($\text{TOF}_{\text{max}} = 1257 \text{ s}^{-1}$; beides in CH_3CN , 1.37 M PhOH).

Weitere Fortschritte wurden durch die Einführung einer lokalen Protonenquelle am bpy-Liganden sowie durch LEWIS-Säuren wie Mg^{2+} als Additiv erzielt (s. Einleitung). Letzteres konnte das nötige Potential für die Katalyse auf -0.97 V vs. NHE ohne Zusatz einer Protonenquelle senken. Hier kommt es unter Bildung zu schwer löslichem MgCO_3 zu einer reduktiven Disproportionierung von CO_2 . Für eine genauere Betrachtung sei hier auf die entsprechende Literatur verwiesen.^[81]

3.1.2 Fallstudie 1: Vergleich zwischen Elektro- und Photokatalyse an einem manganbasierten Katalysator

Die Arbeiten von Fallstudie 1^[99] fokussieren sich auf den manganbasierten Komplex **8** (vgl. Abbildung 16), der sowohl im Hinblick auf die photo- als auch die elektrochemische Reduktion von CO_2 untersucht wurde. Strukturell ähnelt er stark den zuvor diskutierten Mn-bpy-Katalysatoren, bei denen jedoch eine Pyridin-Einheit durch eine 4,4-Dimethyldihydrooxazol-Einheit ersetzt wurde. Zunächst stellte er sich aus photokatalytischer Sicht mit $\text{TON}_{\text{CO}} = 913$ und einer Selektivität für die CO-Generierung von bis zu 99% als eines der aktivsten bekannten Systeme auf Basis häufig vorkommender („*earth abundant*“) Metalle heraus. Daraufhin wurde er elektrochemisch genauer charakterisiert, um Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede beider Möglichkeiten der Katalyse aufzeigen zu können. Ebenfalls wurden für beide die optimierten Reaktionsparameter in Abbildung 16 zusammengefasst. Vom nötigen Materialaufwand, insbesondere bezüglich der Mengen an eingesetzten Additiven, bietet keine Art der Reaktionsführung einen deutlichen Vorteil, welcher für eine technische Anwendung entscheidend wäre. Hierbei sei erwähnt, dass die Zusammensetzung der Systeme

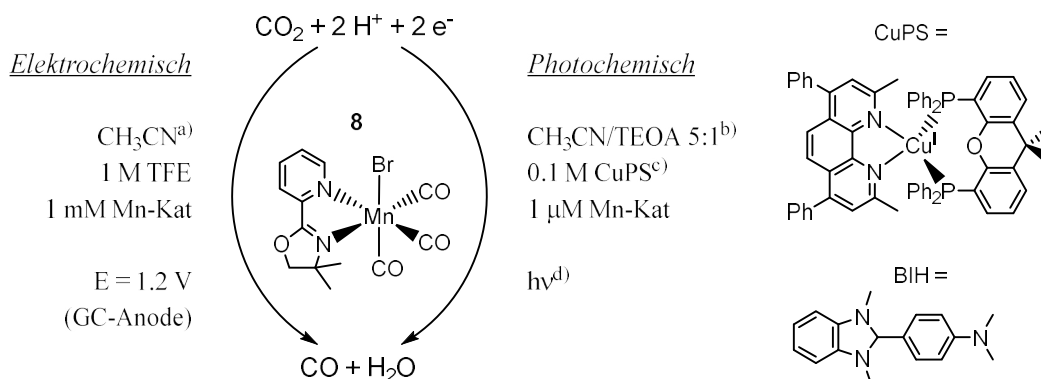


Abbildung 16: Optimierte Reaktionsbedingungen für die photo- und elektrokatalytische Anwendung von **8**. ^{a)}Der Elektrolyt enthält zusätzlich 0.1 M NBu_4BF_4 . ^{b)}Der Elektrolyt enthält zusätzlich 0.1 M BIH. ^{c)}CuPS wird *in situ* gebildet aus 1 Äq $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, 1 Äq Bathocuproin, 3 Äq Xantphos. ^{d)}5 h Bestrahlung mit einer Hg-Lampe (415 nm Bandpassfilter, 70 mW).

derlei Studien den gängigen Standards^D entsprechen. Im elektrochemischen Fall beispielsweise sind Leitsalzkonzentration und Art sowie Konzentration der Protonenquelle (TFE) vergleichbar mit den erwähnten Systemen von KUBIAK et al.^[84] Unter den genannten Reaktionsbedingungen konnten anfängliche Stromdichten zwischen 3 und 4 mA cm^{-2} bei einer Aktivität von bis zu 8 Stunden erzielt werden (vollständige Deaktivierung danach).

Die cyclovoltammetrischen Studien von **8** in Abwesenheit und Gegenwart von CO_2 (und TFE) erzielten ein ähnliches Bild wie die bekannten Mn-bpy-Komplexe. Die Reduktion von **8** zu **10⁻** (nachgewiesenes Intermediat) wurde daher als analog zu dem in Abbildung 14 dargestellten Mechanismus angenommen, wobei die Reduktionspotentiale als 100 bis 150 mV positiver als bei **6a** als Referenz bestimmt wurden.

Mittels IR-SEC-Messungen konnte unter elektrokatalytischen Bedingungen jedoch zusätzlich **12** als Intermediat identifiziert werden (siehe Abbildung 17). Vergleichbare Intermediate durch die Bildung von Hydrogencarbonat wurden auch bei ähnlichen Katalysatoren beobachtet.^[100] Im Gegensatz dazu konnte durch *In situ*-IR-Messungen unter photokatalytischen Bedingungen Intermediat **13⁺** nachgewiesen werden. Auf Basis zusätzlicher DFT-Rechnungen und C^{13} -isotopenmarkierter Kontrollexperimente konnte der in Abbildung 17 gezeigte Mechanismus postuliert werden: Wie bereits erwähnt, erfolgt die Sequenz zunächst über einen gemeinsamen Weg bis zur Reaktion mit CO_2 unter Bildung von **11⁻**. Von dort aus teilt sich der Mechanismus, je nach Anwesenheit oder Abwesenheit von (photokatalytischer) Bestrahlung, in zwei mögliche Pfade: In Abwesenheit von Bestrahlung (elektrokatalytisch), erfolgt eine Aktivierung mit einem weiteren CO_2 -Molekül unter Bildung von Hydrogencarbonatkomplex **12**. Eine anschließende Reduktion (bei $E = 1.30 \text{ V}$ vs. NHE) vollendet den elektrokatalytischen Zyklus unter Rückbildung von **9**, was in Abbildung 17 als Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer dargestellt ist. Unter photokatalytischen Bedingungen hingegen erfolgt bevorzugt eine lichtinduzierte Dehydrierung-Decarbonylierung unter Bildung von **13⁺** und anschließender Reduktion zu **9**.

^D Die gängigen Standards dieser Systeme fokussieren sich, wie auch diese Studie, auf Grundlagenforschung. Der Fokus liegt hier bei einem besseren Verständnis der Einflüsse einzelner Parameter (z.B. Ligandensphäre oder Additive) sowie die Entwicklung von Katalysatoren mit möglichst hohen Umsatzzahlen, nicht vordergründlich auf industriell relevanten Aspekten.

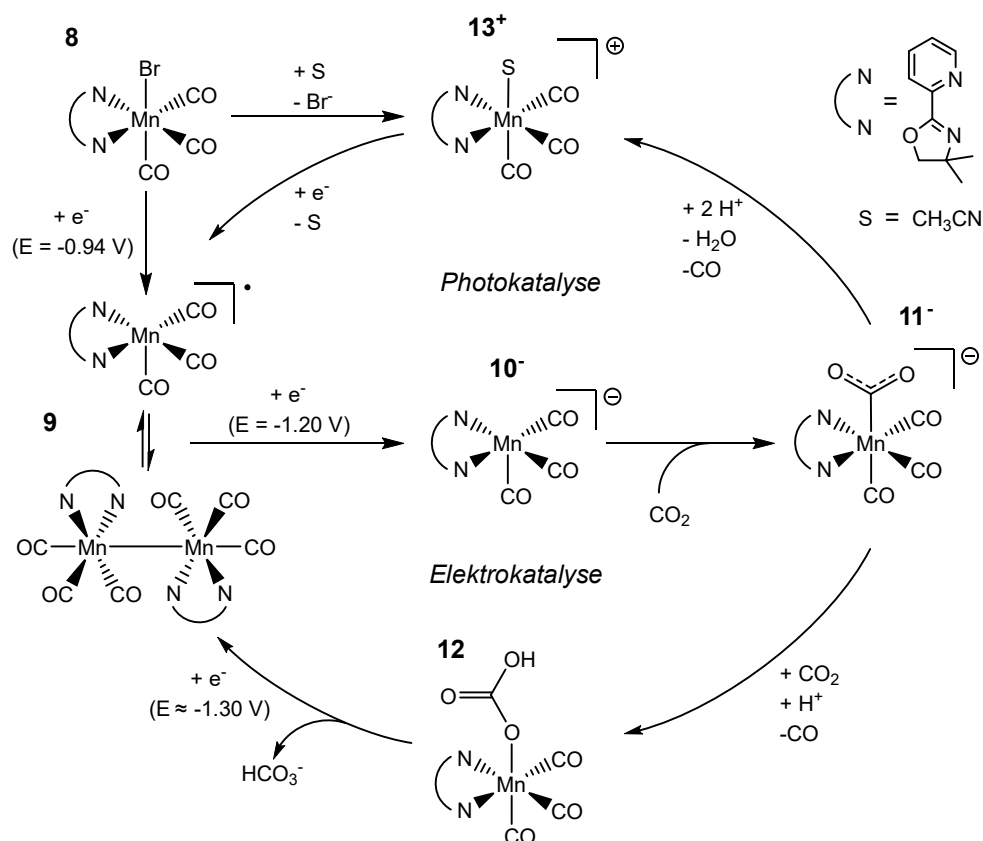


Abbildung 17: Postulierter Mechanismus für die photo- und elektrokatalytische Reduktion von CO_2 durch Katalysator **8**.

Die Unterschiedlichen Reaktivitäten von **11⁻** zeigen gut, inwiefern derselbe Katalysator elektro- oder photokatalytisch unterschiedlich reagieren kann. Infolgedessen kann die Elektrochemie, wie diese Fallstudie zeigt, zu einem besseren Verständnis der photokatalytischen Vorgänge beitragen, sollte jedoch mit ergänzenden Methoden (hier *In situ*-IR-Spektroskopie) erweitert werden. Ebenfalls könnte aufgrund des ergänzenden Charakters der Photo- und Elektrochemie eine solche vergleichende Studie auch bei anderen Katalysatorsystemen sinnvoll sein.

Durch eine *foot-of-the-wave*-Analyse der cyclovoltammetrischen Daten konnte ein Wert von $\text{TOF}_{\text{max}} = 40\text{ s}^{-1}$ ermittelt werden. Eine Ermittlung von TOF_{max} aus Elektrolyseströmen ergab denselben Wert, wohingegen eine Analyse durch katalytische Spitzenströme aufgrund von unbekannten Nebenprozessen als problematisch eingestuft wurde. Hier lag der Wert mit 70 s^{-1} dennoch in derselben Größenordnung. Verglichen mit Spitzenwerten von 5000 s^{-1} (bei $\text{Mn}(\text{mes-bpy})(\text{CO})_3\text{Br}$) fällt er zwar deutlich geringer aus, bietet jedoch den Zugang zu einer neuen Klasse manganbasierter Katalysatoren mit einer neuartigen, vom Bipyridin abweichenden Ligandensphäre.

3.1.3 Fallstudie 2: Mechanistische Untersuchungen an einem eisenbasierten Katalysator

In einer der Fallstudie 2^[101] vorangegangenen Publikation^[102] wurde für Eisen-Cyclopentadienon-Komplexe des Typs **14** (s. Abbildung 18, rechts) eine Aktivität bezüglich einer elektrokatalytischen Reduktion von CO₂ festgestellt. Bekannt sind die Strukturen durch KNÖLKER et al. seit den 1990er Jahren^[103] und werden unter anderem als Präkatalysatoren für nicht-elektrochemische Hydrierungsreaktionen eingesetzt.^[104] Zusätzlich konnte 2016 von BELLER et al. eine photokatalytische Aktivität für CO₂-Reduktion nachgewiesen werden.^[105] FRANCKE, BELLER et al. fanden ein Jahr später **14a** als den elektrokatalytisch aktivsten Vertreter dieser Klasse.^[102] In einer potentialkontrollierten Elektrolyse bei -1.65 V (vs. NHE) zeigte er für etwa 25 Stunden Aktivität (FE = 96%) mit einer stabilen Stromdichte zwischen 3 und 4.3 mA cm⁻² und anschließender Deaktivierung. Aus diesen Daten konnte eine maximale Umsatzzahl von $TOF_{\max} = 728 \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden. Besonders hervorzuheben an diesem System ist die synthetisch einfache Zugänglichkeit (ein bis zwei Schritte aus kommerziell erhältlichen Stoffen) sowie eine katalytische Aktivität in Abwesenheit von den üblichen zugesetzten Protonenquellen. Im Rahmen von Fallstudie 2 sollte die katalytischen Eigenschaften dieser Stoffklasse mechanistisch untersucht werden, um ein molekulares Verständnis für diese Reaktion zu entwickeln. Als Vertreter der Katalysatoren wurde Fallstudie 2 an Komplex **14b** durchgeführt (mit $TOF_{\max} = 313 \text{ s}^{-1}$ der katalytisch zweitaktivste Komplex aus ref. [102]). Dadurch sollte der Rechenaufwand der durchgeführten DFT-Rechnungen wegen der einfacheren Struktur minimiert werden und weiterhin durch die etwas langsamere Reaktion die Zeitskala für die mechanistische Untersuchungen erweitert werden. In einer anfänglichen CV-Studie konnten unter Argon (Abbildung 18, links) zwei Reduktionsprozesse festgestellt werden, wobei der erste Schritt ($E_1 \approx -1.4 \text{ V}$ vs. NHE) irreversibel und der zweite ($E_2 \approx -1.5 \text{ V}$ vs. NHE) quasireversibel verläuft. Im Anschluss an die weiter unten beschriebenen mechanistischen Studien konnten die CV-Messungen durch digitale Simulationen ergänzt werden, die das mechanistische Bild der Reduktion unter Argon festlegen konnten. Interessant ist, dass sich in Anwesenheit von CO₂ eine katalytische Welle erst bei einem Spitzenstrom von $E_3 \approx -1.9 \text{ V}$ vs. NHE ausbildet.

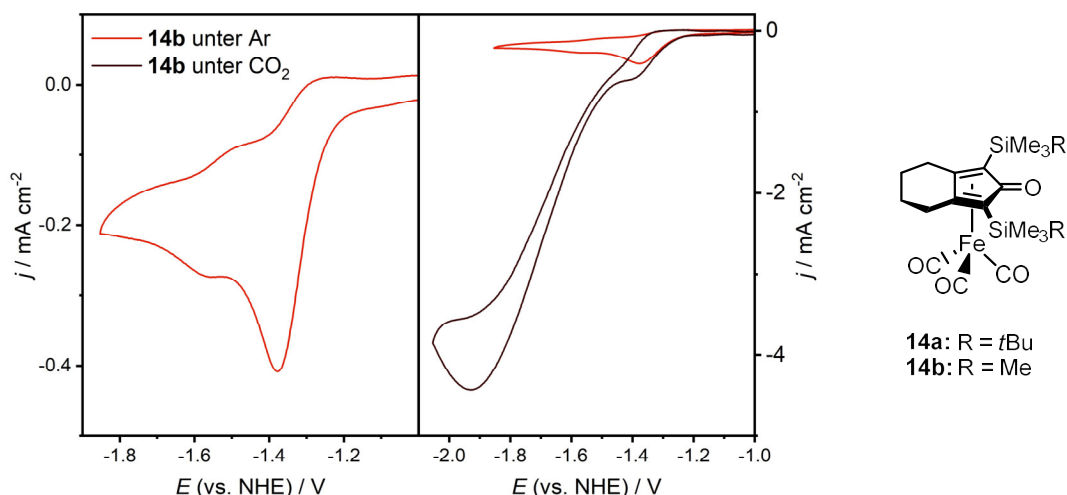


Abbildung 18: Links: Cyclovoltammogramme von 1 mM **14b** in CH₃CN/0.1 M NBu₄ClO₄ unter Ar (rot) und CO₂-Atmosphäre (schwarz) bei einem Potentialvoranschub von $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Rechts: Struktur der untersuchten Katalysatorklasse **14**.

Wie bereits in Fallstudie 1 fokussierten sich hier die mechanistischen Untersuchungen zusätzlich auf IR-SEC-Messungen sowie ergänzenden chemischen Kontrollexperimenten und DFT-Rechnungen. Der postulierte katalytische Zyklus ist in Abbildung 19 dargestellt und startet mit einer reduktiven Decarbonylierung ($E_1 \approx -1.4$ V vs. NHE) von **14b** unter Bildung des Radikalkations **15b^{•+}**. Für dieses gibt es zwei Möglichkeiten der Stabilisierung, welche in zwei parallel ablaufenden Zyklen enden: eine Dimerisierung und eine Protonierung am Cyclopentadienonliganden.

Die Dimerisierung von **15b^{•+}** verläuft unter Bildung einer kovalenten Fe-Fe-Bindung zu **15b₂^{2•+}** und konnte zusätzlich im Rahmen eines chemischen Kontrollexperimentes, bei welchem **14b** mit zwei Äquivalenten KC_8 reduziert wurde, isoliert werden. Das Dimer reagiert anschließend unter Abspaltung von CO in einer heterolytischen Spaltung der Fe-Fe-Bindung unter Bildung des anionischen Hydrogencarbonat-Komplexes **16b⁻** sowie einer Rückbildung von **14b**. Komplex **16b⁻** konnte im Rahmen von IR-SEC Messungen unter CO_2 nachgewiesen werden, wurde jedoch nicht unter Ar bei sonst vergleichbaren Bedingungen beobachtet und wird daher als katalytisches Intermediat betrachtet. Da **16b⁻** zweifach reduziert ist und dazu eine negative Ladung trägt, stellt sein Vorkommen zusätzlich eine Erklärung für die reduktive Verschiebung des katalytischen Signals (E_3) dar. Ein ähnlicher Komplex wurde von HARTL an einem Mangan-Katalysator mit einer vergleichbaren Verschiebung des Reduktionspotentials beschrieben. Unter eben dieser Reduktion wird das Intermediat **15b^{•+}** generiert, womit der katalytische Zyklus geschlossen wird.

Wie bereits erwähnt, verläuft die zweite Möglichkeit der Stabilisierung von **15b^{•+}** durch eine Protonierung zu **17b**, welcher unter elektrokatalytischen Bedingungen zu der Metallcarbon säure **18b⁻** reduziert wird. Analog zu dem oben diskutierten Weg wird diese Spezies hier auch als katalytisches Intermediat betrachtet, was bereits in der vorangegangenen Studie

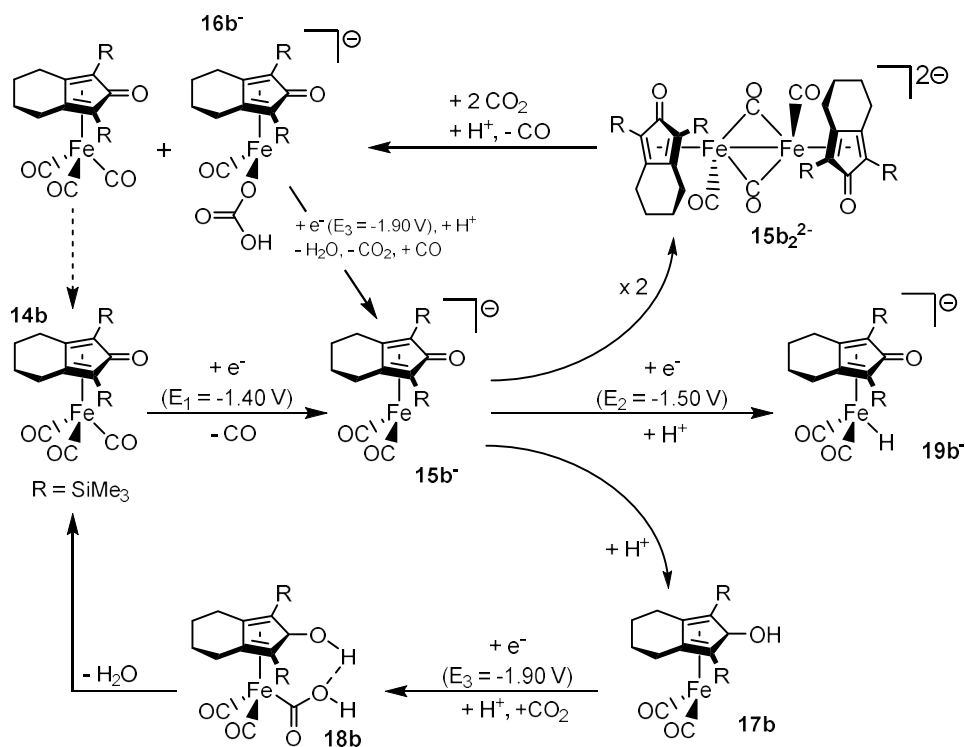


Abbildung 19: Postulierter Mechanismus für die elektrokatalytische Reduktion von CO_2 durch **14b**.

vorgeschlagen wurde.^[102] Eine Abspaltung von Wasser bildet **14b** zurück, wobei die C-O-Bindungsspaltung durch eine zusätzliche Wasserstoffbrücke zu dem reduzierten und protonierten Liganden erleichtert wird.

Die Existenz des einen möglichen Zyklus schließt dabei den anderen nicht aus, sondern es laufen beide mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten parallel ab. Aufgrund der in IR-SEC-Experimenten gemessenen Intensitäten von **16b**⁻ bzw. **18b** kann der Reaktionspfad über die Dimerbildung als bevorzugt eingestuft werden. Diese verläuft laut DFT-Rechnung nahezu barrierefrei, was die Annahme zusätzlich bestätigt. Neben dem katalytischen Mechanismus konnte ferner der Prozess der Deaktivierung identifiziert werden: Hierbei wird Intermediat **15b**⁻ kathodisch ein weiteres Mal reduziert (beim Potential $E_2 = 1.5$ V vs. NHE), gefolgt von einer anschließenden Protonierung unter Bildung der Eisenhydrid-Spezies **19b**⁻. Letzteres kann als eigentlicher Deaktivierungsprozess eingestuft werden. Aufgrund der langen Stabilität des Katalysators kann davon ausgegangen werden, dass dieser Prozess zwar langsam abläuft, im Verlauf einer Elektrolyse durch die kontinuierliche Bildung von Wasser jedoch beschleunigt wird.

Zusätzlich zu den mechanistischen Studien wurden Untersuchungen zur Protonenquelle der Reaktion durchgeführt. Eine Zugabe von Wasser in einem Konzentrationsbereich von bis zu 10 mmol L⁻¹ führte zu keiner Änderung der katalytischen Eigenschaften, weswegen angenommen wurde, dass Restwasser im Elektrolyten nicht als Protonenquelle dienen kann. In einem weiteren Kontrollexperiment wurde das Perchloratleitsalz des Anolyten durch ein Acetatsalz ausgetauscht. Letzteres zersetzt sich anodisch unter Bildung von Ethan und CO₂ (KOLBE-Elektrolyse) während für Perchloratsalze in Acetonitril ein radikalischer Mechanismus bekannt ist, der pro übertragenem Elektron ein Proton freisetzt.^[106] Dieses könnte als Protonenquelle für die CO₂-Reduktion dienen. Im Rahmen des Kontrollexperimentes konnte nachgewiesen werden, dass in Abwesenheit des Perchloratsalzes kaum katalytische Aktivität zu verzeichnen ist, was die besagte Zersetzungsreaktion als Protonenquelle bestätigt.

3.2 NEWMAN-KWART-Umlagerung

Die NEWMAN-KWART-Reaktion (NKR) gilt als der entscheidende Schritt in der Herstellung von Thiophenolen **23** aus Phenolen **20** und bietet daher einen allgemeinen Zugang schwefelhaltiger organischer Verbindungen aus einer gut verfügbaren Stoffklasse.^[107] Bei dieser kommt es zu einer *O-S*-Umlagerung von *O*-Arylthiocarbamaten **21** zu *S*-Arylthiocarbamaten **22**. In der ursprünglichen Variante von NEWMAN und KWART wurde die Reaktion thermisch bei Temperaturen von 200 bis über 300 °C durchgeführt.^[108] Die hohen Temperaturen sind nötig, da die Reaktion vermutlich über den hochenergetischen spirozyklischen Übergangszustand **24** verläuft und daher eine hohe Aktivierungsenergie aufweist. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Aktivierungsenergie und damit die nötigen Temperaturen bei elektronenreichen Aromaten besonders hoch war, was das Eduktspektrum auf elektronenarme Derivate beschränkte bzw. für eine Erhöhung der benötigten Temperatur auf teilweise über 300 °C und gleichzeitiger Absenkung der Ausbeute sorgt. In der folgenden Zeit gab es einige Ansätze, die Reaktionsbedingungen zu mildern. Ein nennenswerter Durchbruch wurde 2009 von LLOYD-JONES et al. erzielt, der die Reaktionstemperatur durch einen Pd-Katalysator auf 100 °C für viele para-Substituierten Aromaten senkte.^[109] Ein weiterer Durchbruch wurde 2015 von NICEWICZ et al durch eine photokatalytische Reaktionsführung („PNKR“)

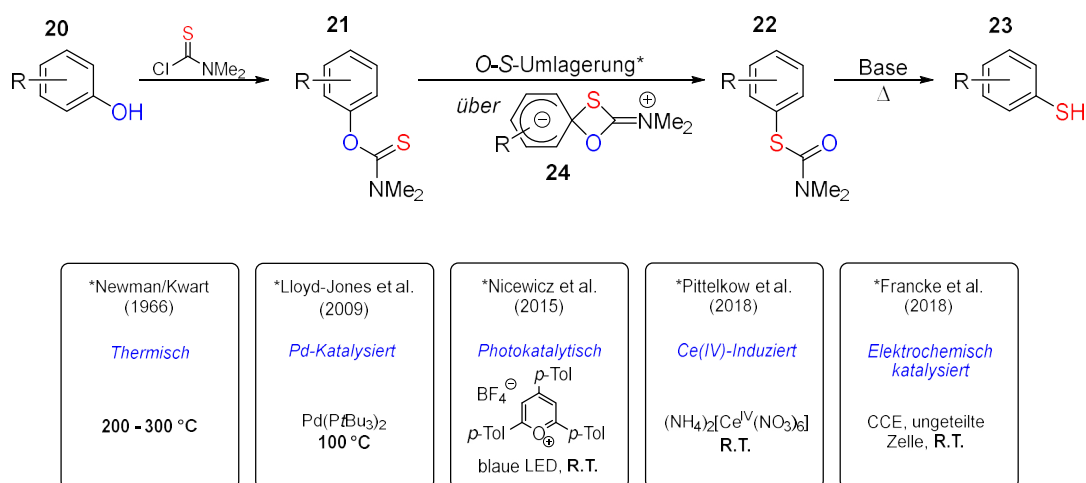


Abbildung 20: Überblick über die NEWMAN-KWART-Umlagerung und die wichtigsten Arten der Reaktionsführung.

erzielt, wodurch die Reaktion erstmalig bei Raumtemperatur (R. T.) durchgeführt werden konnte.^[110] Im Jahr 2018 wurden gleich zwei Möglichkeiten der Reaktion publiziert, die eine oxidative Aktivierung der Reaktion behandelten. PITTELKOV et al nutzten Ce(IV) in katalytischen Mengen, wobei gezeigt wurde, dass Luftsauerstoff das bei der Reaktion gebildete Ce(III) zurückoxidiert und damit reaktiviert.^[111] Weiterhin publizierten FRANCKE et al. eine Variante der Reaktion, welche elektrochemisch katalysiert ablief („ENKR“).^[38] Die zuletzt erwähnte Studie fokussierte sich auf die synthetischen Aspekte der ENKR. Anhand von **21a** wurden, bei optimierten Reaktionsbedingungen, ein Umsatz im Gramm-Maßstab mit einer Reinheit von über 99% realisiert ($\text{TON}_e = 10.5$). Besonders hervorzuheben ist die leitzzalzfreie Reaktionsführung in einem Mikroflussreaktor ($\text{TON}_e = 6.3$). Dieser ermöglichte einen quantitativen Umsatz, nach welchem lediglich das leicht verdampfbare HFIP als Lösungsmittel abgetrennt werden musste. Es wurden insgesamt 23 Edukte untersucht, wobei eine gegenüber der thermischen Variante umgekehrte Reaktivität festgestellt werden konnte: Die NKR lief bei elektronenreichen Aromaten besonders gut ab, während sie bei elektronenarmen Aromaten gar nicht ablief. Weiterhin wurde festgestellt, dass HFIP als Lösungsmittel für den Ablauf der Reaktion zwangsweise nötig war. Dies wurde vor allem durch dessen anodische Stabilität, sowie seine Fähigkeit zur Stabilisierung radikalkationischer Spezies erklärt. Die Stabilisierung ist hierbei bedingt durch die Möglichkeit zur Ausbildung koordinativer Bindungen bei gleichzeitig geringer Nukleophilie.

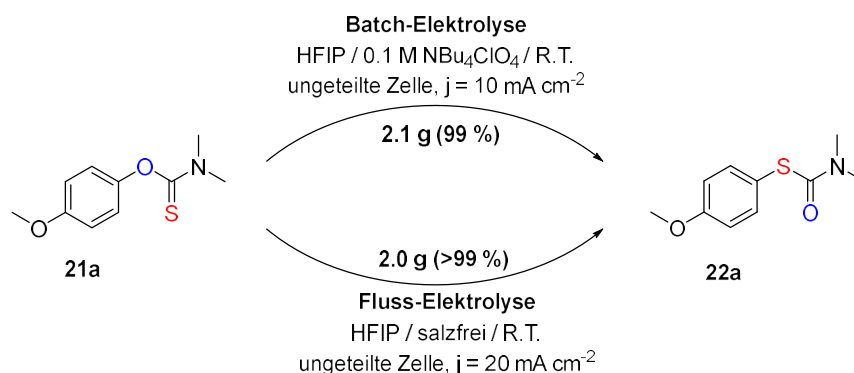


Abbildung 21: Zusammenfassung der optimierten Bedingungen für die elektrochemische NKR im Gramm-Maßstab.

3.2.1 Fallstudie 3: Die elektrochemisch katalysierte NKR

Auf der Grundlage der bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet (s. oben) sollte Fallstudie 3^[112] durch mechanistische Untersuchungen einen besseren Einblick in die molekulare Ebene der ENKR bieten. Zusätzlich sollte ein besseres Verständnis für die Unterschiede zu den anderen Möglichkeiten der Reaktionsaktivierung entwickelt werden.

Zunächst wurde eine umfassende CV-Studie auf Grundlage von 25 verschiedenen *O*- und *S*-Arylthiocarbamaten als potentielle Edukte für die ENKR durchgeführt. Enthalten waren sowohl solche, die die ENKR eingehen wie auch für die ENKR inaktive Edukte. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse sind in Abbildung 22 die CVs von repräsentativen Beispielen für je ein Edukt, welches ENKR-aktiv (**21a/22a**, R = 4-OMe) und ENKR-inaktiv (**21b/22b**, R = 4-F) reagiert. Über alle Messungen hinweg konnten dabei entscheidende Gemeinsamkeiten und Unterschiede festgestellt werden: Die CVs der Produkte zeigen jeweils ein irreversibles Signal (E_3), welches dem Prozess **22** \rightleftharpoons **22**^{•+} zugeordnet werden kann. Die CVs der Edukte jedoch zeigen stets zwei irreversible Signale (E_1 und E_2). E_1 konnte dabei der Bildung eines Radikalkations vom Edukt (**21** \rightleftharpoons **21**^{•+}) zugeordnet werden. Für eine weitere Deutung muss dabei zwischen einem ENKR-aktiven und einem ENKR-inaktiven Fall unterschieden werden: Im ENKR-aktiven Fall entspricht E_2 der Oxidation des Umlagerungsproduktes (welches bei E_1 gebildet wird) und hat dieselbe Lage wie E_3 . Im inaktiven Fall entspricht der Prozess einem unbekannten, weiteren Oxidationsvorgang, der sich von der Lage von E_3 unterscheidet.

Hieraus ließ sich ein Modell entwickeln, durch welches sich die Aktivität eines Edukts für die ENKR anhand von CV-Messungen durch die Lagen von E_2 und E_3 vorhersagen lässt. Zusammengefasst ist ein Edukt ENKR-aktiv, wenn im CV die Lagen beider Oxidationssignale übereinstimmen. Anhand der Verhältnisse der entsprechenden Spitzenströme von $j_{(E_1)}$ zu $j_{(E_2)}$ lässt sich die Reaktivität zusätzlich qualitativ abschätzen: Je kleiner das Verhältnis von $j_{(E_1)}$ zu $j_{(E_2)}$ ist, desto schneller laufen die chemischen Teilschritte der Reaktion ab, da $j_{(E_1)}$ durch die Redoxneutralität der Reaktion verringert wird (bei extrem schnellen chemischen Schritten würde $j_{(E_1)}$ gleich Null sein).

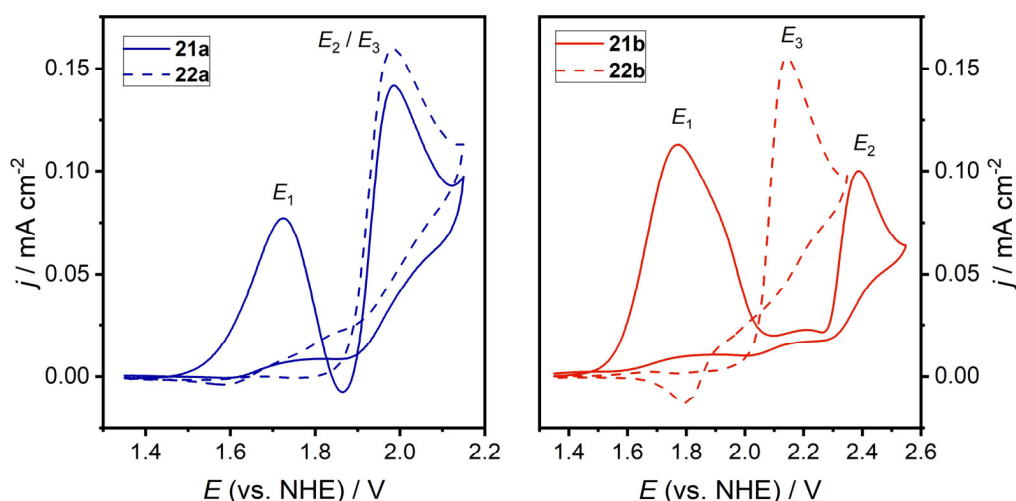


Abbildung 22: Beispiel für CVs von *O*- und *S*-Arylthiocarbamaten bei der Untersuchung der ENKR. Links: **21a/22a** (R = 4-OMe) als Beispiel eines ENKR-aktiven Eduktes. Rechts: **21b/22b** (R = 4-F) als Beispiel eines ENKR-inaktiven Eduktes.

Auf Grundlage ergänzender quantenchemischer Rechnungen konnte zusätzlich ein Reaktionsmechanismus entwickelt werden, der den „klassischen“ Kettenmechanismus (vgl. Abbildung 6) für die ENKR erweitert und eine Erklärung dafür bietet, warum manche Edukte aktiv sind und manche nicht. Der Mechanismus ist in Abbildung 23 dargestellt und wird durch die Oxidation von **21a** zu **21a**^{•+} initiiert, wobei gezeigt werden konnte, dass die Ladung von **21a**^{•+} hauptsächlich am Schwefelatom zentriert ist. Es folgt die eigentliche *O-S*-Umlagerung zu **22a**^{•+} über den gezeigten spirozyklischen Übergangszustand **25a**. In **22a**^{•+} ist die Ladung hauptsächlich am aromatischen Ring zentriert, wodurch auch eine große Abhängigkeit von der Lage von *E*₂ durch dessen Substitutionsmuster zustande kommt. Anschließend wird die Ladung von **22a**^{•+} über einen Kettenmechanismus oder einen ECE^b-Mechanismus weitergegeben (vgl. Abschnitt 1.1.3). Zusätzlich dazu wurde eine Dimerisierung von **21a**^{•+} zu dem zweifach positiv geladenen (**21a**)₂²⁺ angenommen. Die quantenchemischen Rechnungen zeigten, dass sie entgegen der coulombschen Abstoßung thermodynamisch günstig aufgrund der Spinpaarung abläuft.

Das Auftreten von (**21**)₂²⁺ bietet durch die quantenchemischen Rechnungen zusätzlich eine Erklärung, warum manche potentielle Edukte die ENKR nicht eingehen: Zum einen weisen sie eine höhere Aktivierungsenergie auf und zum anderen bietet die Dimerisierung eine zusätzliche Stabilisierung. Ebenfalls wurde an drei Beispielen für ENKR-inaktive *O*-Arylthiocarbamate ermittelt, dass eine Dimerisierung thermodynamisch günstiger ist, als die Umlagerung. Es sei erwähnt, dass nur alle diese Effekte zusammen als Erklärung ausreichend groß sind.

Zusätzlich konnte durch eine Elektrolyse von *S*-Aryl-Thiocarbamat **22a** bei dessen Oxidationspotential *E*₃ gezeigt werden, dass sich dieses zu einem Gemisch aus Diarylsulfid **26a** sowie Diaryldisulfid **27a** umsetzt (vgl. Abbildung 24). Dies erklärt zum einen die Irreversibilität vom Signal *E*₃ und stellt weiterhin eine mögliche Nebenreaktion bei Überoxidation

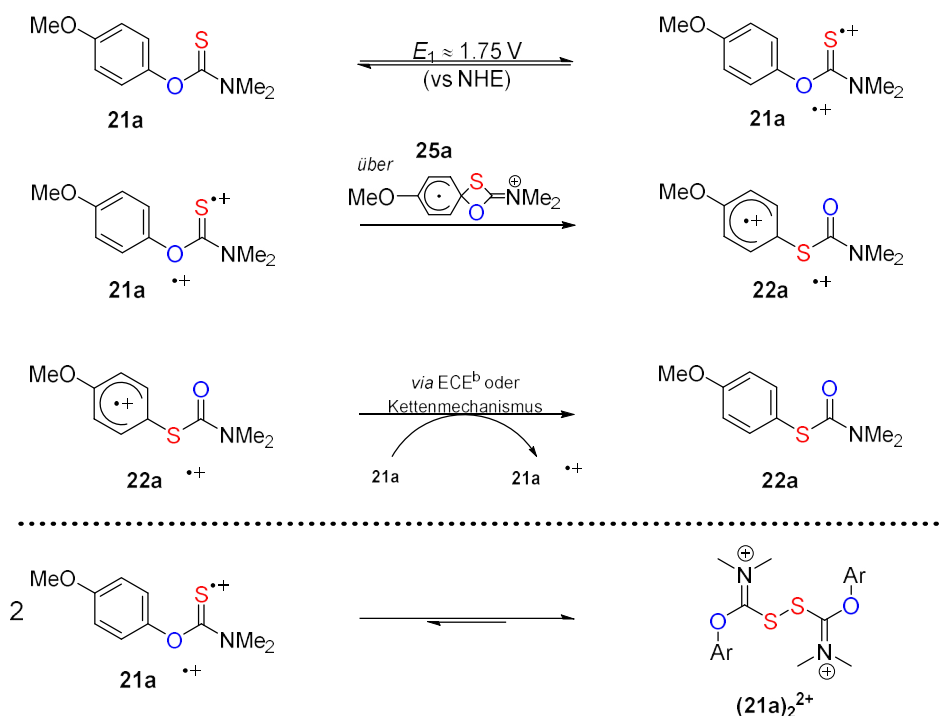


Abbildung 23: Vorgeschlagener Mechanismus für die ENKR am Beispiel vom *para*-methoxy substituierten Edukt **21a**.

dar. Zuletzt konnten die anfangs gemessenen CVs von **21a** mit allen getroffenen mechanistischen Annahmen in guter Übereinstimmung durch eine kinetische Simulation des CVs wiedergegeben werden, wodurch die Überlegungen zusätzlich bestätigt werden können.

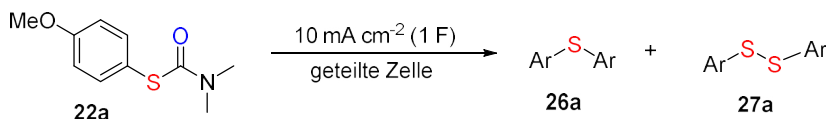


Abbildung 24: Elektrochemische Oxidation von **22a**.

Im Vergleich zu der thermischen NKR konnte ein anderer Übergangszustand postuliert werden. Die thermische Variante verläuft über das Zwitterion **24**, während die ENKR über das Kation **25** abläuft. Dadurch konnte zum einen die inverse Reaktivität bezüglich elektronenreicher und -armer Aromaten erklärt werden. Ebenfalls wird hierdurch ein anderer Reaktionspfad mit geringerer Aktivierungsenergie eingeschlagen, weshalb die ENKR bereits bei Raumtemperatur abläuft (vgl. Abbildung 7 auf Seite 9). Im Vergleich zur PNKR konnten große Parallelen gezeigt werden. Der größte Unterschied ist hier die Rolle des Dimers, welches in ähnlicher Weise auch von NICEWICZ et al. vorgeschlagen wurde.^[110] Während es in der ENKR ein im Gleichgewicht vorliegendes Intermediat („*Off-Cycle-Intermediat*“) darstellt, kann es in der PNKR die reduzierte Grundform des Photosensibilisators oxidieren. Durch diesen, in Analogie zu einem ECE^b-Mechanismus ablaufenden Schritt kommt es zu der „Verschwendung“ eines Pphotons, weshalb bei hohen Eduktkonzentrationen und damit vermehrter Dimerisierung verminderte Quantenausbeuten und somit längere Reaktionszeiten auftreten. Ein analoger Effekt konnte bei der ENKR nicht beobachtet werden, da hier die Elektrode stets im „angeregten Zustand“ verbleibt.

3.3 Hypervalente Iodverbindungen

Innerhalb der medierten elektroorganischen Synthese stellen redoxaktive Elektrolyte eine Kombination aus Leitsalz und Mediator dar. Dadurch soll vor allem die Aufarbeitung im Anschluss einer Elektrolyse simplifiziert werden, da i) anstelle von zwei, nur ein Stoff abgetrennt werden muss und ii) die ionische Struktur die Abtrennung des redoxaktiven Salzes von typischen organischen Produkten aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften erleichtert. Vor kurzem wurde bereits eine Arbeit veröffentlicht,^[113] die den auf dem Iod(I/III)-Redoxpaar basierten Mediator **28a/29a** beschreibt, welcher über eine Seitenkette mit einer Trimethylammonium-Einheit verbunden ist (s. Abbildung 25). Der Mediator zeigte gute elektrochemische Eigenschaften in Bezug auf Reaktivität, Stabilität und Regenerierbarkeit. Da es sich bei Aryliodiden um allgemein schwer zu oxidierende Verbindungen handelt (das Oxidationspotential von **28a** liegt bei ca. 2.7 V vs. NHE), konnte er nur in einem *Ex-cell*-Prozess Verwendung finden. In Anbetracht einer möglichen Prozessoptimierung wurde daher in Fallstudie 4 ein möglicher Einsatz dieser Mediatorklasse in einem *In-cell*-Prozess untersucht.

3.3.1 Fallstudie 4: Untersuchungen zum Einsatz hypervalenter Iodverbindungen als *In-cell*-Mediator

Mediator **28a** wurde bereits in der Literatur behandelt, wobei dieser hauptsächlich für inter- und intramolekulare C-N-Kupplungsreaktionen eingesetzt wurde und Ausbeuten zwischen 24 und 94% erreicht wurden (in Durchschnitt etwa 70%).^[113,114] Als aktive Form wurde das in Abbildung 25 gezeigte Aryl- λ^3 -iodan als T-förmige Struktur (**29a**) in Analogie zu bekannten Iod(III)-Oxidationsmitteln wie PIDA (Diacetoxyiodbenzol) angenommen. Um im Hinblick auf eine katalytische Anwendung das Oxidationspotential für einen möglichen *In-cell*-Prozess zu senken, sollten anionische Einheiten eingeführt sowie deren räumliche Nähe zum aromatischen Ring verringert werden. Als Folge sollte die Elektronendichte des Aromaten erhöht und dadurch das Oxidationspotential gesenkt werden. Natürlich muss die anionische Einheit dabei ausreichend oxidationsstabil sein, was die Auswahl stark einschränkt. Zusätzlich sollte die Synthese des Mediatorsalzes vereinfacht werden, da **28a** über eine Dreistufensynthese mit einer Gesamtausbeute von 45% hergestellt wird.

Als mögliche Kandidaten für neue Mediatorsalze wurden die Spezies **28b** - **28f** synthetisiert und auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Die Synthese erfolgte ausgehend von den entsprechenden Säuren oder Säurechloriden in einer Stufe mit Ausbeuten zwischen 42 und 92%.

Zunächst konnte **28d** aufgrund seiner geringen Löslichkeit in HFIP ausgeschlossen werden. Das entsprechende Tetrabutylammonium Salz wurde ebenfalls getestet, war jedoch nur geringfügig besser löslich. Die übrigen Salze wurden anodisch elektrolysiert (HFIP, ungeteilte Zelle, 1 F) und auf ihre Reaktivität als Mediator geprüft. Als Testreaktion der oxidierten Mediatoren wurde die intramolekulare C-N-Bindungsknüpfung zur Ringschließung von 2-Acetamidobiphenyl ausgewählt, welche zuvor bereits in Anwesenheit von anderen Iod(III)-

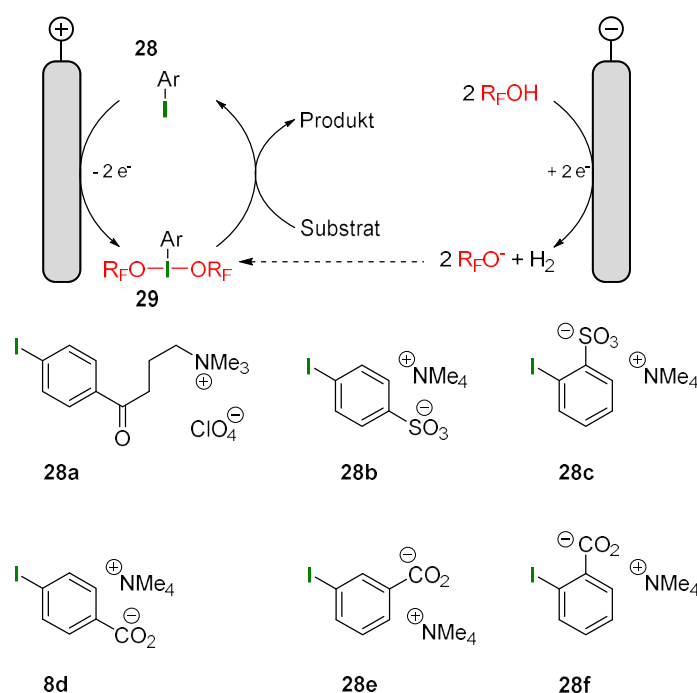


Abbildung 25: Oben: Schema für eine Iod(III)-medierte elektroorganische Reaktion in HFIP. Unten: Bekannter Mediator **27a** sowie in Fallstudie 4 behandelten Mediatoren **27b**-**27f**.

Spezies beobachtet wurde.^[115] Das meta-substituierte Benzoat **28e** zeigte, auch nach einer übertragenden Ladung von 1 F, keinen Umsatz. Es wurde angenommen, dass die gebildete Iod(III)-Spezies, nukleophil induziert durch die Benzoatgruppe einer weiteren Mediatoreinheit, zurück zur Iod(I)-Spezies unter Bildung von Hexafluoroacetone reduziert wird. Im Gegensatz dazu ließ sich das ortho-substituierte Benzoat **28e** vollständig zur Iod(III)-Spezies **29e** oxidieren, reagierte anschließend jedoch aufgrund der zu großen Stabilität nicht als Mediator weiter. Hier wurde eine zyklische Struktur als Produkt beobachtet.

Im Gegensatz dazu zeigten beide Sulfonate **29b** (FE = 95%) und **29c** (FE = 84%) eine Aktivität als *Ex-cell*-Mediator. Die angestrebte Übertragung auf einen *In-cell*-Prozess war bei der Testreaktion nicht erfolgreich, da 2-Acetamidobiphenyl ($E_p = 2.10$ V) mit einem geringeren Gleichgewichtspotential als die Mediatoren ($E_p = 2.45$ V vs. NHE) leichter oxidiert wird.^E Dennoch wurde für **29b** eine Optimierung für den *Ex-cell*-Prozess mit guten Ergebnissen durchgeführt, was als Erfolg verbucht werden kann. Für wichtige elektrochemische Parameter weist Mediator **29b** nach der Optimierung verbesserte Werte im Vergleich zu Mediator **29a** auf (s. Abbildung 26). Besonders hervorzuheben ist die nahezu quantitative FARADAYsche Ausbeute bei deutlich höheren Stromdichten sowie eine Senkung des Oxidationspotentials um etwa 250 mV. Durch die vereinfachte Synthese von **28b** (Ausbeute von 71% in einem einzigen Schritt) bietet sich hier der Zugang zu einer neuen Klasse von Mediatoren, die für verschiedene Prozesse weiterentwickelt werden können.

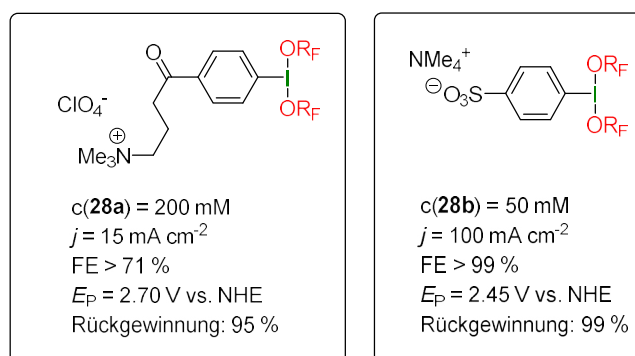


Abbildung 26: Vergleich ausgewählter elektrochemischer Parameter der Mediatoren **28a** und **28b**.

^E Die hier angegebenen Potentiale sind Peakpotentiale aus cyclovoltammetrischen Messungen und daher keine exakte Repräsentation der Gleichgewichtspotentiale E^0 . Da sie unter gleichen Bedingungen bestimmt wurden, können sie zum Vergleich beider Spezies herangezogen werden.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen von vier Fallstudien wurde je eine Möglichkeit untersucht, verschiedene elektrochemische Prozesse mit homogenkatalytischen Prozessen zu kombinieren. In allen Fällen wurde der Fokus auf mechanistische Untersuchungen gelegt und es konnte das molekulare Verständnis der Reaktionen erweitert werden.

In Fallstudie 1 und 2 wurde jeweils eine komplexchemische Verbindung mit Mangan bzw. Eisen als Zentralatom als Katalysator zur elektrokatalytischen Reduktion von CO_2 untersucht. Neben der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde zusätzlich in beiden Studien ein katalytischer Mechanismus auf Basis von CV-Untersuchungen, IR-SEC-Messungen, sowie ergänzenden DFT-Rechnungen und chemischen Kontrollexperimenten aufgestellt. Die wichtigsten Reaktionsbedingungen beider Katalysatoren sind in Abbildung 27 zusammengefasst.

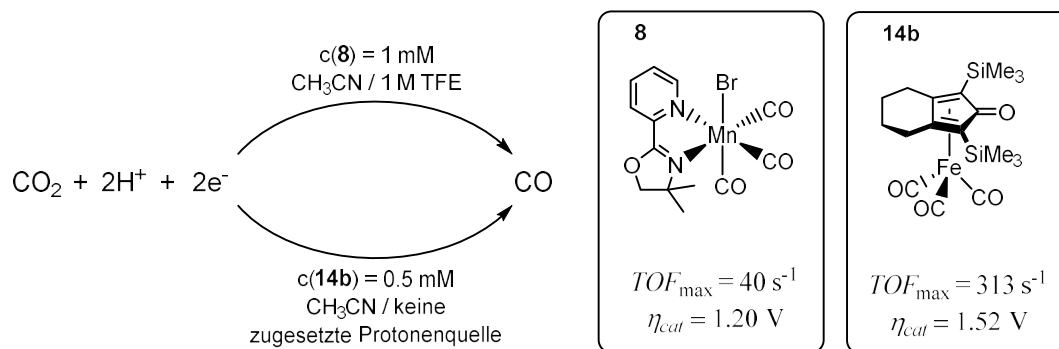


Abbildung 27: Ausgewählte Reaktionsbedingungen für die elektrokatalytische Reduktion von CO_2 in Fallstudie 1 und 2.

Für den manganbasierten Katalysator **8** wurden im elektrochemischen Reaktionsmechanismus wichtige Unterschiede und auch Gemeinsamkeiten zum photokatalytischen Mechanismus festgestellt. Nach einem gleichen Start für beide Varianten (zweifache Reduktion, Dehalogenierung und Bildung der aktiven Spezies) verlaufen sie nach einem anderen Mechanismus weiter. Der direkte Vergleich konnte dadurch gut aufzeigen, inwiefern sich ein genauer Blick auf beide Varianten der Reaktionsführung lohnt – auch bei anderen Systemen. Erwähnenswert ist ebenfalls, dass die wichtigen mechanistischen Einblicke einen Unterschied zu den bereits gut untersuchten Mn-bpy-Katalysatoren aufweisen, auch wenn keine neuen Rekorde in Bezug auf Umsatzzahlen oder Stabilität ermittelt werden konnten. Diese Unterschiede bieten eine Grundlage für eine neue Grundstruktur manganbasierter Katalysatoren mit einem interessanten Ligandendesign, welches sich vom bereits viel diskutierten Bipyridin unterscheidet.

In Fallstudie 2 wurde neben der Aufstellung zweier parallel ablaufender Katalysezyklen von **14b** die besondere Rolle der Protonenquelle untersucht. Statt der sonst üblichen extern zugesetzten Protonenquellen übernimmt hier die anodische Zersetzung des Anolyten diese Rolle. Zusätzlich wurde kein Einfluss einer weiteren, externen zugesetzten Protonenquelle gefunden. Als weiteres, wichtiges Element des Mechanismus konnte eine Eisenhydridspezies als Deaktivierungsprodukt gefunden werden. Dies kann weiterführend als ein Startpunkt von gezielte Studien zur Verbesserung der Katalysatorstabilität genutzt werden (vgl. auch Abbildung 30 in Abschnitt 5).

Im Rahmen der dritten Fallstudie wurde die vor kurzem publizierte, elektrochemisch katalysierte Variante der NKR genauer untersucht und ein Modell für die Vorhersagbarkeit der Reaktion entwickelt. Dies macht es möglich, durch das Messen bereits weniger CVs abzuschätzen, ob ein potentiell Edukt die ENKR eingehen wird, oder nicht. Gleichzeitig wurde, unterstützt durch quantenchemische Modellierungen, eine Erklärung entwickelt, wieso überhaupt einige mögliche Edukte die ENKR eingehen, und andere nicht: Die ENKR steht in Konkurrenz zu einer Dimerisierung, welche, je nach Substitutionsmuster, bevorzugt ablaufen kann. Die wesentlichen Erkenntnisse sind in Abbildung 28 zusammengefasst.

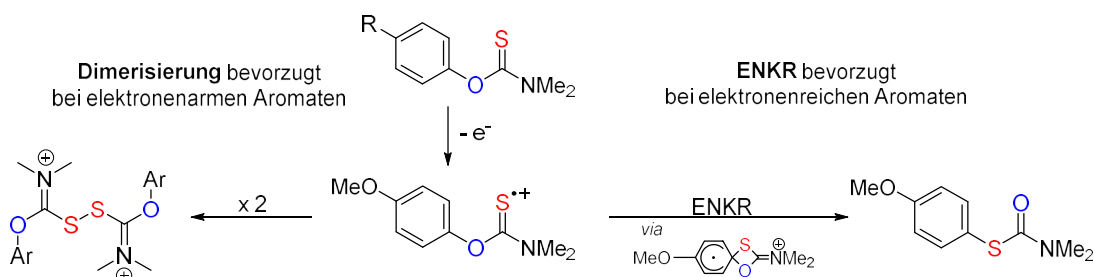


Abbildung 28: Überblick über die Möglichkeiten der ENKR an Edukten mit elektronenarmen und elektronenreichen Aromaten.

Zusätzlich konnte die Bildung von Diaryldisulfiden und Diarylsulfiden als Produkt einer Überoxidation der *S*-Arylthiocarbamate beobachtet werden. Die Identifizierung dieser Nebenreaktionen sowie entscheidender mechanistischer Schlüsselschritte erlaubt eine weitere Optimierung der Reaktion hinsichtlich der Reaktionsparameter oder einer möglichen industriellen Anwendung der ENKR. Ebenfalls bietet sich hier die Möglichkeit eines gezielten synthetischen Einsatzes der Nebenreaktionen (vgl. Abschnitt 5). Zusätzlich konnten anhand der gesammelten Daten die mechanistischen Unterschiede zu der photochemischen und thermischen NKR herausgearbeitet werden. Da das Gebiet der elektrochemischen Katalyse bisher noch wenig erforscht ist, könnten sich die gewonnenen Erkenntnisse auch in ähnlichen Studien dieses Reaktionstyps fernab der ENKR als nützlich erweisen.

Innerhalb der Arbeiten der Fallstudie 4 konnte zwar die anvisierte Nutzung des Iod(I/III)-Redoxpaares in einem elektrokatalytischen Prozess nicht erreicht werden, jedoch konnten i) viele wichtige Erkenntnisse bezüglich der elektrochemischen Eigenschaften verschiedener Iodarene gewonnen und ii) das *Ex-cell*-Verfahren im Vergleich zum vorher publizierten Verfahren deutlich verbessert werden (siehe Abbildung 29). Die Studie verdeutlicht weiterhin, welche Punkte bei einer zukünftigen Entwicklung eines solchen redoxaktiven Elektrolyten von besonderer Relevanz sind: Eine gute elektrische Leitfähigkeit, ein geringes Oxidationspotential sowie eine ausreichende Stabilität der aktiven Spezies, welche dennoch eine schnelle Folgereaktion mit Edukten erlaubt.

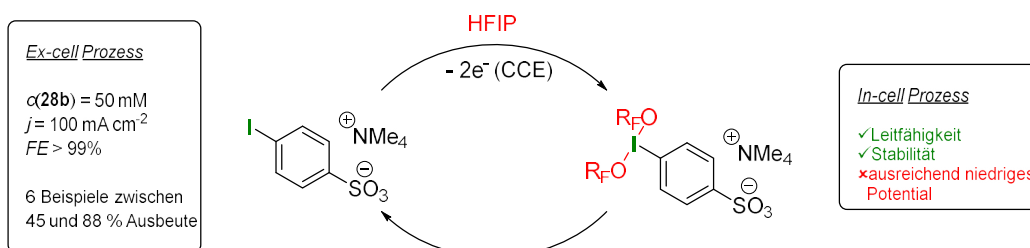


Abbildung 29: Zusammenfassung der Untersuchung leitfähiger Aryliodide in einem *In-cell*- oder *Ex-cell*-Prozess.

5 Ausblick

Nachdem sich innerhalb der vier Fallstudien die jeweiligen Reaktionen als gute Möglichkeit für eine Kombination aus elektrochemischen und homogenkatalytischen Reaktionen gezeigt haben, bieten sie ebenfalls hervorragende Startpunkte für weiterführende Studien.

Die Aufstellung der Reaktionsmechanismen beider CO₂-Reduktionskatalysatoren bietet die Möglichkeit, die Katalysatoren auf deren Grundlage weiterzuentwickeln. Im Falle von Katalysator **8** zeigt dieser eine Dimerisierung, welche mit sterisch anspruchsvollen Liganden unterdrückt werden könnte. Die Studien an den Mn-bpy-Katalysatoren zeigen, dass dies zu einer deutlichen Zunahme der katalytischen Aktivität führen kann.^[81] Ebenso könnte sich die Einführung von Phenolderivaten als lokale Protonenquelle positiv auswirken. Zuletzt wäre auch eine gezielte Untersuchung der Rolle des Heteroatoms interessant, da sein Einfluss auf die Reaktion bisher noch unklar ist (vgl. Abbildung 30).

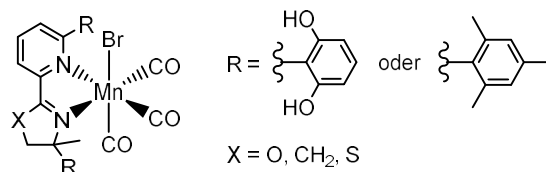


Abbildung 30: Strukturelle Vorschläge für Veränderungen am untersuchten Katalysator **8**.

Im Falle des eisenbasierten Katalysators konnte das Deaktivierungsprodukt identifiziert werden, weshalb eine mögliche Reaktivierung und damit Rückführung in den katalytischen Kreislauf die Stabilität des Katalysators verlängern könnte. Wie in Abbildung 31 gezeigt, könnte die Reaktion mit der richtigen Säure (hier allgemein als HA dargestellt) zur Spaltung der Fe-H-Bindung unter Bildung von Wasserstoff führen.

Die Erkenntnisse aus Fallstudie 3 bieten einen guten Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen der ENKR. Als nächsten Schritt wäre es vorteilhaft, die gebildeten *S*-Arylthiocarbamate weiter elektrochemisch umzusetzen. Die bisher beobachteten Nebenprodukte **25a** und **26a** wären interessante Vertreter für eine gezielte elektrochemische Darstellung aus den entsprechenden *O*-Arylthiocarbamaten. Weiterhin ist auch die Fragestellung nach einer ENKR in abweichenden Lösungsmitteln interessant, da sich z.B. in CH₃CN/H₂O bereits ein geringer Anteil an ENKR-Produkt nachweisen ließ. Zuletzt bieten die Untersuchungen ebenfalls eine Grundlage, um die elektrochemische Katalyse auf andere, redoxneutrale Umlagerungsreaktionen zu übertragen. Bei einer intelligenten Auswahl der richtigen Edukte ließe

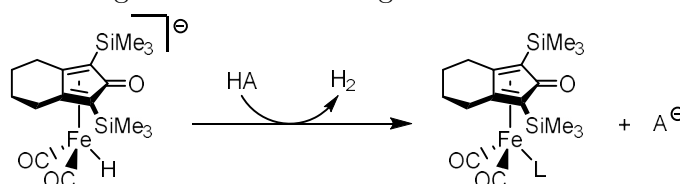


Abbildung 31: Mögliche Reaktion zur Reaktivierung des inaktiven Fe-Hydrids von Katalysator **14b** mittels einer zugesetzten BRØNSTED-Säure HA. L im rechten Komplex entspricht einem nicht näher definierten Liganden zum Absättigen der Ligandensphäre.

sich das Konzept z.B. auf die TRUCE-SMILES-Umlagerung oder die CHAPMAN-Umlagerung übertragen.

Fallstudie 4 zeigt, dass für eine *In-cell*-Anwendung von Iod(I/III)-Mediatoren weitere Studien an ähnlichen Strukturen und weiteren Edukten nötig sind. Hier muss das Redoxpotential des Mediators weiter gesenkt, oder das der Edukte erhöht werden. Eine andere, vielversprechende Möglichkeit wurde vor kurzem von POWERS et al. publiziert, in der elektronenreiche Aryliodide in Gegenwart von Acetatsalzen mit einer katalytischen Menge von 25 mol% eingesetzt werden konnte.^[116] Die Aktivität wurde auf *in situ* gebildete Analoga von PIDA zurückgeführt, in der das Iod(III) durch Koordination durch Acetat stabilisiert wird. Eine ähnliche Stabilisierung könnte auch auf die in Fallstudie 4 untersuchten Edukte angewendet werden.

Anhang

Tabelle 4: Ausgewählte Beispiele für molekulare CO₂-Reduktionskatalysatoren mit ihren Katalysekonstanten k_{kat} und Überspannungen η .

Katalysa- tor	Elektrolyt	η / V	k_{kat} / s ⁻¹	Ref.
5	DMF / 10% H ₂ O	-0.56	3900 ^{a)}	[76,79]
	DMF		3 ^{a)}	
6a	CH ₃ CN / 5% H ₂ O	-0.50	2.5 ^{a)}	[80]
	CH ₃ CN		0 ^{a)}	
6c	CH ₃ CN / 1.26 M TFE	-0.77	270 ^{a)}	[74]
6d	CH ₃ CN / 1.4 M TFE	-0.72	5000 ^{b)}	[84]
7a	DMF / 3 M PhOH	-0.61	2.3·10 ⁴ c)	[57]
7b	DMF / 2 M H ₂ O	-0.64	3·10 ⁶ a)	[57]
7c	DMF / 0.1 M H ₂ O / 3 M PhOH	-0.20	10 ⁶ b)	[86]

^{a)} Errechnet aus Daten einer CPE. ^{b)} Erhalten aus katalytischen Spitzenströmen j/\dot{j}_p .

^{c)} Erhalten aus einer *foot-of-the-wave-analysis*.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Faraday, *Ann. Phys.* **1834**, 438.
- [2] a) H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1848**, 64, 339; b) H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, 69, 257.
- [3] H.-J. Schäfer in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 152 (Ed.: E. Steckhan), Springer, Berlin, Heidelberg, **1990**, pp. 91–151.
- [4] a) J.-J. Dai, Y.-B. Huang, C. Fang, Q.-X. Guo, Y. Fu, *ChemSusChem* **2012**, 5, 617;
b) T. R. dos Santos, F. Harnisch, P. Nilges, U. Schröder, *ChemSusChem* **2015**, 8, 886;
c) H. J. Schäfer, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, 114, 2.
- [5] A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.* **1942**, 38, 27.
- [6] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, 44, 327.
- [7] H. Lund, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, 21–33.
- [8] M. Yan, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 13230.
- [9] H. Pütter in *Organic Electrochemistry. Fourth Edition, Revised and Expanded* (Eds.: H. Lund, O. Hammerich), CRC Press, Boca Raton, London, New York, **2001**, pp. 1259–1307.
- [10] M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, 111, 215.
- [11] F. Stecker, A. Fischer, J. Botzem, U. Griesbach, R. Pelter, WO 2010108874, **2010**.
- [12] S. R. Waldvogel, *GIT Labor Fachz.* **2012**, 594.
- [13] A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Möhle, E. Rodrigo, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 5594.
- [14] a) A. A. Folguez-Amador, X.-Y. Qian, H.-C. Xu, T. Wirth, *Chemistry* **2018**, 24, 487; b) B. Schille, N. O. Giltzau, R. Francke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 422;
c) T. Tajima, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2848.
- [15] Robert Francke, *Vorlesung: Elektrosynthese und elektrochemische Energiespeicherung*, Rostock, **2015**.
- [16] R. Francke, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 2858.
- [17] Y. Jiang, K. Xu, C. Zeng, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 4485.
- [18] a) M. D. Kärkäs, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 5786; b) N. Sauermann, T. H. Meyer, Y. Qiu, L. Ackermann, *ACS. Catal.* **2018**, 8, 7086.
- [19] G. G. Botte, *Electrochem. Soc. Interface* **2014**, fall 2014, 49.
- [20] a) S. Möhle, M. Zirbes, E. Rodrigo, T. Gieshoff, A. Wiebe, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6018; b) M. Navarro, *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, 2, 43;
c) J.-i. Yoshida, K. Kataoka, R. Horcajada, A. Nagaki, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2265;
d) S. R. Waldvogel, B. Janza, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7122; e) V. V. Turygin, A. P. Tomilov, *Russ. J. Electrochem.* **2015**, 51, 999.
- [21] B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, 12, 2099.
- [22] a) U. Bünger, J. Michalski, Schmidt P., W. Weindorf in *Wasserstoff und Brennstoffzelle* (Ed.: J. Lehmann), Springer, Berlin, Heidelberg, **2017**, pp. 327–368; b) R.-A. Eichel, W. Leitner, K. Wagemann, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, 92, 3.

- [23] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2001**.
 - [24] C. Amatore in *Organic electrochemistry* (Eds.: O. Hammerich, B. Speiser), CRC Press, Boca Raton, London, New York, **2016**, pp. 3–96.
 - [25] a) C. P. Andrieux, J. M. Saveant, K. B. Su, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3815; b) J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6788.
 - [26] C. Costentin, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2145.
 - [27] R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492.
 - [28] a) E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 683; b) E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *142*, 1.
 - [29] J.-M. Savéant, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2348.
 - [30] R. Francke, R. D. Little, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4373.
 - [31] E. Steckhan **1994**, *170*, 83.
 - [32] J.-L. Burgot in *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry* (Ed.: J.-L. Burgot), Springer, New York, **2012**, pp. 265–283.
 - [33] a) Y. Shen, K. Suzuki, M. Atobe, T. Fuchigami, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *540*, 189; b) X. Wu, A. P. Davis, A. J. Fry, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5633.
 - [34] a) J. D. Haupt, M. Berger, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 242; b) D. Kajiyama, T. Saitoh, S. Nishiyama, *Electrochem.* **2013**, *81*, 319.
 - [35] J. E. Nutting, M. Rafiee, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4834.
 - [36] K. Chiba, Y. Okada in *Organic electrochemistry* (Eds.: O. Hammerich, B. Speiser), CRC Press, Boca Raton, London, New York, **2016**, pp. 531–555.
 - [37] A. Studer, D. P. Curran, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 765.
 - [38] T. Broese, A. F. Roesel, A. Prudlik, R. Francke, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7483.
 - [39] C. Costentin, J.-M. Savéant, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2019**, *116*, 11147.
 - [40] J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, *22*, 933.
 - [41] Y. S. Park, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6807.
 - [42] a) Y. Okada, Y. Yamaguchi, A. Ozaki, K. Chiba, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6387; b) K. Chiba, T. Miura, S. Kim, Y. Kitano, M. Tada, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11314.
 - [43] M. Medebielle, S. Fujii, K. Kato, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2655.
 - [44] G. Mabon, G. Le Guillanton, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *130*, 387.
 - [45] M. Médebielle, J. Pinson, J.-M. Savéant, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2049.
 - [46] T. Yamamoto, B. Riehl, K. Naba, K. Nakahara, A. Wiebe, T. Saitoh, S. R. Waldvogel, Y. Einaga, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2771.
 - [47] R. Francke, B. Schille, M. Roemelt, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4631.
 - [48] E. S. Rountree, B. D. McCarthy, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9983.
 - [49] E. Labbé, O. Buriez, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4118.
 - [50] O. Hammerich, B. Speiser in *Organic electrochemistry* (Eds.: O. Hammerich, B. Speiser), CRC Press, Boca Raton, London, New York, **2016**, pp. 97–168.
 - [51] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2423.
 - [52] A. M. Appel, M. L. Helm, *ACS. Catal.* **2014**, *4*, 630.
 - [53] V. Fourmond, P.-A. Jacques, M. Fontecave, V. Artero, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10338.
-

-
- [54] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11235.
- [55] C. Costentin, J.-M. Savéant, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1226.
- [56] J. M. Savéant, *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry. An electrochemical approach to electron transfer chemistry*, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, **2006**.
- [57] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J. M. Savéant, *Science* **2012**, *338*, 90.
- [58] X. Mao, T. A. Hatton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4033.
- [59] Y. Oh, X. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2253.
- [60] J. Qiao, Y. Liu, Hong F., Zhang J., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 631.
- [61] H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani, M. Robert, *ACS. Catal.* **2017**, *7*, 70.
- [62] S. Zhang, Q. Fan, R. Xia, T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 255.
- [63] A. Gennaro, A. A. Isse, E. Vianello, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1990**, *289*, 203.
- [64] D. R. Lide, H. P. R. Frederikse, Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Fl., **1995**.
- [65] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.
- [66] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89.
- [67] E. Lamy, L. Nadjo, J.-M. Saveant, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1977**, 403.
- [68] M. L. Pegis, J. A. S. Roberts, D. J. Wasylenko, E. A. Mader, A. M. Appel, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11883.
- [69] H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda, K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2459.
- [70] a) X. Guo, Y. Zhang, C. Deng, X. Li, Y. Xue, Y.-M. Yan, K. Sun, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1345; b) W. Zhao, L. Yang, Y. Yin, M. Jin, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 902.
- [71] a) M. Asadi, B. Kumar, A. Behranginia, B. A. Rosen, A. Baskin, N. Repnin, D. Pisasale, P. Phillips, W. Zhu, R. Haasch et al., *Nature communications* **2014**, *5*, 4470; b) R. Arrigo, M. E. Schuster, S. Wrabetz, F. Girgsdies, J.-P. Tessonnier, G. Centi, S. Perathoner, D. S. Su, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 577; c) A. N. Grace, S. Y. Choi, M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, D. H. Chu, Y. Yoon, S. C. Nam, S. K. Jeong, *Appl. Energ.* **2014**, *120*, 85.
- [72] D. D. Zhu, J. L. Liu, S. Z. Qiao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3423.
- [73] Y. Li, S. H. Chan, Q. Sun, *Nanoscale* **2015**, *7*, 8663.
- [74] J. M. Smieja, M. D. Sampson, K. A. Grice, E. E. Benson, J. D. Froehlich, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2484.
- [75] C. Riplinger, M. D. Sampson, A. M. Ritzmann, C. P. Kubiak, E. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16285.
- [76] B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1414.
- [77] C. Jiang, A. W. Nichols, J. F. Walzer, C. W. Machan, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1883.
- [78] J. J. Walsh, G. Neri, C. L. Smith, A. J. Cowan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12698.
- [79] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**.
-

- [80] M. Bourrez, F. Molton, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9903.
- [81] M. D. Sampson, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1386.
- [82] J. Agarwal, T. W. Shaw, H. F. Schaefer, A. B. Bocarsly, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5285.
- [83] F. Franco, C. Cometto, F. Ferrero Vallana, F. Sordello, E. Priola, C. Minero, C. Nervi, R. Gobetto, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14670.
- [84] M. D. Sampson, A. D. Nguyen, K. A. Grice, C. E. Moore, A. L. Rheingold, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5460.
- [85] Iqbal Bhugun, Doris Lexa, and Jean-Michel Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1769.
- [86] I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16639.
- [87] a) C. Costentin, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2014**, *111*, 14990; b) I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28951.
- [88] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5015.
- [89] K. T. Ngo, M. McKinnon, B. Mahanti, R. Narayanan, D. C. Grills, M. Z. Ertem, J. Rochford, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2604.
- [90] a) C. Oloman, H. Li, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 385; b) A. S. Agarwal, Y. Zhai, D. Hill, N. Sridhar, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1301.
- [91] a) J. Durst, A. Rudnev, A. Dutta, Y. Fu, J. Herranz, V. Kaliginedi, A. Kuzume, A. A. Permyakova, Y. Paratcha, P. Broekmann et al., *Chimia* **2015**, *69*, 769; b) D. Pletcher, *Electrochem. Commun.* **2015**, *61*, 97.
- [92] "Recent Global CO₂ Trend", can be found under https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/gl_trend.html (aufgerufen am 17.07.2020).
- [93] J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, W. Leitner, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434.
- [94] M. Aresta in *Carbon dioxide as chemical feedstock* (Ed.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, pp. 1–13.
- [95] A. Brennführer, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4114.
- [96] L. Cotarca, C. Lange, K. Meurer, J. Pauluhn in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley, Chichester, **2010**, pp. 1–30.
- [97] P. Biloen, W. M. H. Sachtler in *Advances in Catalysis* (Eds.: D. D. Eley, H. Pines, P.-B. Weisz), Academic Press, New York, **1981**, pp. 165–216.
- [98] C. W. Machan, M. D. Sampson, S. A. Chabolla, T. Dang, C. P. Kubiak, *Organometallics* **2014**, *33*, 4550.
- [99] C. Steinlechner, A. F. Roesel, E. Oberem, A. Pöpcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge et al., *ACS. Catal.* **2019**, *9*, 2091.
- [100] S. J. P. Spall, T. Keane, J. Tory, D. C. Cocker, H. Adams, H. Fowler, A. J. H. M. Meijer, F. Hartl, J. A. Weinstein, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12568.
- [101] E. Oberem, A. F. Roesel, A. Rosas-Hernández, T. Kull, S. Fischer, A. Spannenberg, H. Junge, M. Beller, R. Ludwig, M. Roemelt et al., *Organometallics* **2019**, *38*, 1236.
-

- [102] A. Rosas-Hernández, H. Junge, M. Beller, M. Roemelt, R. Francke, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 459.
- [103] H.-J. Knölker, J. Heber, C. H. Mahler, *Synlett* **1992**, 1002.
- [104] I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170.
- [105] A. Rosas-Hernández, P. G. Alsabeh, E. Barsch, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8393.
- [106] P. Krtíl, L. Kavan, P. Novak, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3390.
- [107] G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, J. S. Renny, *Synthesis* **2008**, *2008*, 661.
- [108] a) H. Kwart, E. R. Evans, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 410; b) Newman M. S., H. A. Karnes, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3980.
- [109] J. N. Harvey, J. Jover, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, P. Murray, J. S. Renny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7612.
- [110] A. J. Perkowski, C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15684.
- [111] S. K. Pedersen, A. Ulfkjær, M. N. Newman, S. Yogarasa, A. U. Petersen, T. I. Sølling, M. Pittelkow, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 12000.
- [112] A. F. Roesel, M. Ugandi, N. T. T. Huyen, M. Májek, T. Broese, M. Roemelt, R. Francke, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 8029.
- [113] T. Broese, R. Francke, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5896.
- [114] O. Koleda, T. Broese, J. Noetzel, M. Roemelt, E. Suna, R. Francke, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11669.
- [115] J. A. Jordan-Hore, C. C. C. Johansson, E. M. Beck, M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16184.
- [116] A. Maity, B. L. Frey, N. D. Hoskinson, D. C. Powers, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4990.

Publikationen

Publikationen dieser Arbeit

Im Folgenden befindet sich eine Übersicht über die Publikationen (1-4), welche als Fallstudien die Grundlage dieser kumulativen Arbeit bilden. Der eigene Anteil ist jeweils bei den darauffolgenden eingefügten Publikationen aufgeführt.

- 1) C. Steinlechner, A. F. Roesel, E. Oberem, A. Pöpcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge, R. Francke, M. Beller „Selective Earth-Abundant System for CO₂ Reduction: Comparing Photo- and Electrocatalytic Processes“, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2091-2100.
DOI: 10.1021/acscatal.8b03548
- 2) E. Oberem, A. F. Roesel, A. Rosas-Hernández, T. Kull, S. Fischer, A. Spannenberg, H. Junge, M. Beller, R. Ludwig, M. Roemelt, R. Francke „Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Iron Cyclopentadienone Complexes“, *Organometallics* **2019**, *38*, 1236–1247.
DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00517
- 3) A. F. Roesel, M. Ugandi, N. T. T. Huyen, M. Májek, T. Broese, M. Roemelt, R. Francke „Electrochemically Catalyzed Newman–Kwart Rearrangement: Mechanism, Structure–Reactivity Relationship, and Parallels to Photoredox Catalysis“, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 8029–8044.
DOI: 10.1021/acs.joc.0c00831
- 4) A. F. Roesel, T. Broese, M. Májek, R. Francke „Iodophenylsulfonates and Iodobenzoates as Redox-Active Supporting Electrolytes for Electrosynthesis“, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4229–4237.
DOI: 10.1002/celec.201900540

Publikation 1

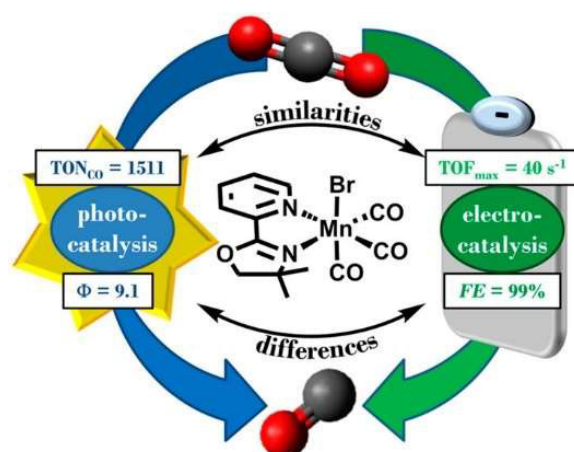
ACS Catal. **2019**, *9*, 2091-2100. (Full Paper, Nebenautorschaft)

DOI: 10.1021/acscatal.8b03548

Selective Earth-Abundant System for CO₂ Reduction: Comparing Photo- and Electrocatalytic Processes

C. Steinlechner (25%), A. F. Roesel (17.5%), E. Oberem (12.5%), A. Pöpcke (5%), N. Rockstroh (5%), F. Gloaguen (5%), S. Lochbrunner (5%), R. Ludwig (5%), A. Spannenberg (5%), H. Junge (5%), R. Francke (5%), M. Beller (5%).

Abstract: The valorization of CO₂ via photo- or electrocatalytic reduction constitutes a promising approach toward the sustainable production of fuels or value-added chemicals using intermittent renewable energy sources. For this purpose, molecular catalysts are generally studied independently with respect to the photo- or the electrochemical application, although a unifying approach would be much more effective with respect to the mechanistic understanding and the catalyst optimization. In this context, we present a combined photo- and electrocatalytic study of three Mn diimine catalysts, which demonstrates the synergistic interplay between the two methods. The photochemical part of our study involves the development of a catalytic system containing a heteroleptic Cu photosensitizer and the sacrificial BIH reagent. The system shows exclusive selectivity for CO generation and renders turnover numbers which are among the highest reported thus far within the group of fully earth-abundant photocatalytic systems. The electrochemical part of our investigations complements the mechanistic understanding of the photochemical process and demonstrates that in the present case the sacrificial reagent, the photosensitizer, and the irradiation source can be replaced by the electrode and a weak Brønsted acid.



Eigenanteil der Arbeit (17.5%): Ich habe die Elektrolysen sowie die elektroanalytischen Studien und die daraus folgenden Berechnungen durchgeführt.

Die photochemischen Experimente wurden von **C. Steinlechner** (25%) übernommen. **A. Pöpcke** (5%), **E. Oberem** (12.5%) und **N. Rockstroh** (5%) haben die spektroskopischen Experimente und **A. Spannenberg** (5%) die röntgenkristallographischen Experimente durchgeführt. Die spektroskopischen Experimente wurden von **R. Ludwig** (5%) und **S. Lochbrunner** (5%) betreut, die elektrochemischen von **R. Francke** (5%) sowie die photochemischen von **F. Gloaguen** (5%), **H. Junge** (5%) und **M. Beller** (5%). Weiterhin haben **C. Steinlechner**, **R. Francke** und **M. Beller** das Manuskript der Publikation erstellt.

Selective Earth-Abundant System for CO₂ Reduction: Comparing Photo- and Electrocatalytic Processes

Christoph Steinlechner,[†] Arend F. Roesel,^{‡,∇} Elisabeth Oberem,^{†,‡,∇} Ayla Pöpcke,^{§,∇} Nils Rockstroh,[†] Frédéric Gloaguen,^{||} Stefan Lochbrunner,^{§,∇} Ralf Ludwig,^{†,‡,∇} Anke Spannenberg,[†] Henrik Junge,[†] Robert Francke,^{*,‡,∇} and Matthias Beller^{*,†,||}

[†]Leibniz Institute for Catalysis at the University of Rostock, Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock, Germany

[‡]Institute of Chemistry, Rostock University, Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock, Germany

[§]Institute of Physics, Rostock University, Albert-Einstein-Straße 23-24, 18059 Rostock, Germany

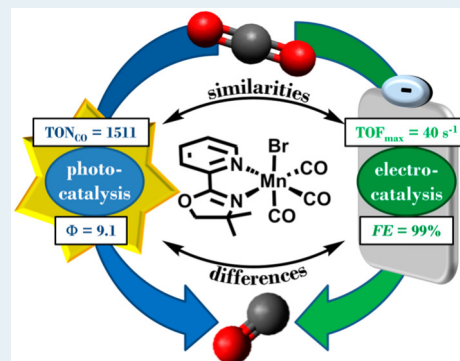
[∇]Department Life, Light & Matter, Rostock University, Albert-Einstein-Straße 25, 18051 Rostock, Germany

^{||}UMR 6521, CNRS, Université de Bretagne Occidentale, CS 93837, 29238 Brest, France,

Supporting Information

ABSTRACT: The valorization of CO₂ via photo- or electrocatalytic reduction constitutes a promising approach toward the sustainable production of fuels or value-added chemicals using intermittent renewable energy sources. For this purpose, molecular catalysts are generally studied independently with respect to the photo- or the electrochemical application, although a unifying approach would be much more effective with respect to the mechanistic understanding and the catalyst optimization. In this context, we present a combined photo- and electrocatalytic study of three Mn diimine catalysts, which demonstrates the synergistic interplay between the two methods. The photochemical part of our study involves the development of a catalytic system containing a heteroleptic Cu photosensitizer and the sacrificial BIH reagent. The system shows exclusive selectivity for CO generation and renders turnover numbers which are among the highest reported thus far within the group of fully earth-abundant photocatalytic systems. The electrochemical part of our investigations complements the mechanistic understanding of the photochemical process and demonstrates that in the present case the sacrificial reagent, the photosensitizer, and the irradiation source can be replaced by the electrode and a weak Brønsted acid.

KEYWORDS: carbon dioxide utilization, photocatalysis, electrocatalysis, manganese, copper



1. INTRODUCTION

Inspired by natural photosynthesis, the direct utilization of sunlight for conversion of CO₂ into solar fuels and/or chemicals represents an attractive opportunity to substitute fossil fuels.¹ In this context, interesting options are photo-² and electrocatalytic³ conversions of CO₂ into C₁ intermediates such as formic acid or carbon monoxide, which can be further processed to fuels or value-added products.

Initiated by the seminal work of Lehn and co-workers, a plethora of photo- and electrocatalytic systems for CO₂ reduction based on transition metal complexes have been established.^{3,4} In general, a catalyst (Cat) for CO₂ ligation and its subsequent reduction, a sacrificial donor (SD) which provides both electrons and protons for the reduction, and a photosensitizer (PS) as light-harvesting unit are employed in photocatalytic systems. Due to their strong spin–orbit-coupling (SOC, correlates with the atomic number, SOC ~ Z⁴) and the resulting excited long-living triplet states (³MLCT) together with their strong reduction power, noble metals such as Ru and Ir, usually as polypyridyl and cyclometalated

complexes, are commonly applied as PS.⁵ Furthermore, Ru, Ir, and Re have been employed as metal centers for CO₂ reduction catalysts. However, due to the high cost and low abundance, there is an increasing interest in substituting such precious metals by non-noble metals for both Cat and PS.⁴ Similar trends have also been followed in the field of electrocatalytic CO₂ reduction, where Re,⁶ Ru,⁷ and Pd⁸ catalysts have been replaced by more abundant metals such as Fe,⁹ Ni,¹⁰ Co,¹¹ and Mn.¹² The first light-driven reduction of CO₂ using a molecularly defined Mn catalyst was reported by Ishitani and co-workers in 2014. Using *fac*-Mn(bpy)(CO)₃Br (bpy = 2,2′-bipyridine) as Cat, Ru(bpy)₃ as PS and 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) as SD in DMF (dimethylformamide)/TEOA (triethanolamine) (25% vol. TEOA), formate was obtained as the main product (TON_{HCOOH} = 157) along with carbon monoxide

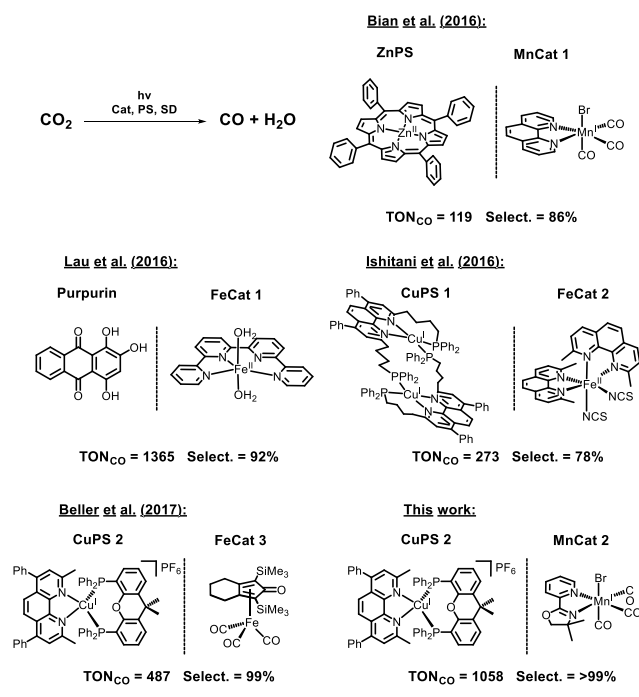
Received: September 13, 2018

Revised: December 10, 2018

Published: January 11, 2019

(TON_{CO} = 12) and hydrogen (TON_{H₂} = 8) as side products. By substitution of DMF with CH₃CN, the formation of formate was drastically reduced (TON_{HCOOH} = 78), whereby the formation of carbon monoxide and hydrogen (TON_{CO} = 40; TON_{H₂} = 17) was promoted.¹³ Later on, Bian et al. developed a system exclusively based on non-noble metals where Zn^{II}-TPP (TPP = tetraphenylporphyrin) was applied as PS and Mn(phen)(CO)₃Br (phen = phenanthroline) as Cat (see Chart 1).¹⁴ Following this work, the group of Ishitani

Chart 1. Earth Abundant Photocatalytic Systems for CO₂-to-CO Conversion



reported the combination of Fe^{II}(dmp)₂(SCN)₂ (dmp = 2,2'-dimethylphenanthroline) with a dimeric CuPS.¹⁵ While all these systems also generate hydrogen by proton reduction as a competing process, some of us reported a more chemoselective CO generation using a combination of iron-cyclopentadienone and *in situ*-generated heteroleptic Cu complexes (see Chart 1).¹⁶ As an alternative to non-noble metal based photosensitizers, the use of organic dyes as light harvesting units was also reported.¹⁷ As an example Guo et al. published a combination of a purpurin PS, BIH as SD, and Fe(qpy)(H₂O)₂ as well as Co(qpy)(H₂O)₂ (qpy = quaterpyridine) as Cat. The CO₂ reduction was carried out in DMF and led to CO formation in 92% selectivity (TON_{CO} = 1365).¹⁸

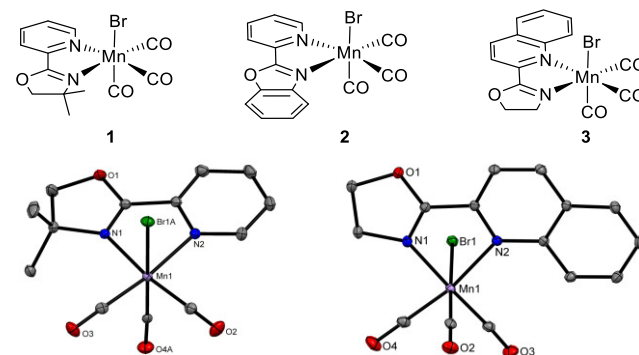
Herein we report a new fully earth-abundant photocatalytic system for the conversion of CO₂ to CO. It is based on novel manganese diimine complexes 1–3 (see Chart 2) in conjunction with a heteroleptic CuPS. We complement these results with an electrochemical study of 1–3 in order to probe the transferability of the photo- to the electrocatalytic process and to highlight differences and similarities. In addition, spectroscopic and mechanistic experiments are performed to gain insight into the reaction path.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Development of the Photocatalytic Procedure.

Following previous studies using a copper–iron-system (1.0

Chart 2. Top: Novel Manganese(I) Diimine Complexes 1 [Mn(pyrox)(CO)₃Br], 2 [Mn(benzox)(CO)₃Br], and 3 [Mn(qinox)(CO)₃Br] for CO₂ Reduction. Bottom: Molecular Structures of 1 and 3 Obtained via Single Crystal X-ray Diffraction (Displacement ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity; for more details see SI)



μmol Cat, 5.0 μmol [Cu(CH₃CN)₄]PF₆, 5.0 μmol bathocuproine, and 15.0 μmol xantphos),¹⁶ we started our investigations with a careful optimization of the reaction conditions, whereby the influences of the catalyst loading, the solvent, and the ratio between Cat and PS were varied. The reactions were carried out in CH₃CN in the presence of BIH and TEOA, with the latter ones acting as sacrificial electron and proton donors, respectively.¹⁹ Important key experiments are summarized in Table 1.

Table 1. Photocatalytic Optimization and Catalyst Screening^a

Entry	Cat	Mn μmol	Cu μmol	Mn/Cu Ratio	Cu/NN/PP Ratio	TON _{CO} ^b
1	1	0.1	0.2	1/2	1/1/3	27
2	1	0.1	0.5	1/5	1/1/3	90
3	1	0.1	1.0	1/10	1/1/3	460
4	1	0.2	1.0	1/5	1/1/3	461
5	1	0.01	1.0	1/100	1/1/3	659
6 ^c	1	0.01	1.0	1/100	1/1/3	1058
7 ^d	1	0.01	1.0	1/100	1/1/3	1511
8	2	0.01	1.0	1/100	1/1/3	113
9	3	0.01	1.0	1/100	1/1/3	0

^aReaction conditions: PP = xantphos; NN = bathocuproine; Cu = [Cu(CH₃CN)₄]PF₆, 0.1 M BIH in 10 mL CO₂ saturated CH₃CN/TEOA (5:1, v/v); Hg-lamp (light output 70 mW) equipped with a 415 nm band-pass filter; time of irradiation = 3 h. ^bAll TONs are calculated based on [Mn]. ^cTime of irradiation = 5 h. ^dAddition of 1.0 μmol of [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ after 5 h; time of irradiation = 10 h.

The best results (TON_{CO} = 1058 with a selectivity of >99% and a quantum yield (Φ) of 0.47%; the use of a higher catalyst loading results in Φ = 9.1%; for details see Supporting Information) were obtained using catalyst 1 with a loading of 0.01 μmol in 10 mL of CH₃CN/TEOA (5:1, v/v), a Cat/CuPS ratio of 1/100, and 5 h of irradiation with monochromatic light at λ = 415 nm and a power output of 70 mW (Table 1, entry 6). Applying the same conditions, the activity of catalyst 2 was drastically reduced (TON_{CO} = 113), whereby the selectivity remained high (>99%). In contrast, no CO formation was observed employing catalyst 3 (Table 1, entry 8–9). For the *in situ*-generation of the CuPS 1.0 μmol

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, an equimolar amount of bathocuproine and a 3-fold excess of xantphos were used in order to avoid the formation of the less active homoleptic $\text{Cu}(\text{NN})_2$ complex.^{16,20} Under these conditions, the H_2 formation was below the quantification limit ($\text{TON}_{\text{H}_2} < 1$) and formate was not detected. Upon substitution of the *in situ* formed CuPS by the molecularly defined $[\text{Cu}(\text{xantphos})(\text{bathocuproine})]\text{PF}_6$, the Mn catalyst turnover numbers were diminished by approximately 100 resulting in a TON_{CO} of 551, while the selectivity of >99% still remained high (Table 2, entry 1). By performing

Table 2. Control Experiments for the Photocatalytic CO_2 Reduction Catalyzed by 1

Entry	1 μmol	CuPS μmol	SD	TON_{CO}^b
1 ^c	0.01	mol. def. 1.0	BIH + TEOA	551
2 ^d	0.01	1.0	BIH + TEOA	2
3	-	1.0	BIH + TEOA	0
4	0.01	-	BIH + TEOA	5
5 ^e	0.1	1.0	BIH + TEOA	0
6 ^f	0.01	1.0	BIH + TEOA	0
7	0.01	1.0	TEOA	0
8	0.01	1.0	BIH	31
9 ^g	0.01	1.0	BIH + TEOA	700

^aReaction conditions: 3 μmol xantphos; 1 μmol of bathocuproine; 0.1 M BIH, and 1.0 μmol of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in 10 mL of CO_2 saturated $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEOA}$ (5:1, v/v); Hg-lamp (light output 70 mW) equipped with a 415 nm band-pass filter; time of irradiation = 3 h. ^bAll TON are calculated based on $[\text{Mn}]$. ^cThe molecularly defined CuPS ($[\text{Cu}(\text{xantphos})(\text{bathocuproine})]\text{PF}_6$) was used. ^dAr atmosphere. ^eNMP/TEOA (5:1, v/v). ^fDark reaction. ^gHg poisoning.

a control experiment under Ar atmosphere, it was confirmed that neither formate, H_2 , nor CO are formed in the absence of CO_2 (Table 2, entry 2). Correspondingly, no reaction was observed when either the catalyst or the CuPS were omitted, when acetonitrile (CH_3CN) was replaced by *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), or the reaction was performed in the dark (Table 2, entries 3–6). The TON was drastically decreased using only TEOA or BIH as SD (Table 2, entries 7–8). Therefore, we conclude that every component is vital for this light-driven, proton-coupled CO_2 reduction. Carbon isotope labeling experiments using $^{13}\text{CO}_2$ were performed to ensure that the evolved CO originates from CO_2 (confirmed by GC-MS analysis).

The progression of the TON_{CO} over time showed a deactivation of the catalytic system after 5 h of irradiation (Figure 1, black dots). However, the addition of 1.0 μmol Cu precursor after 5 h induced a reactivation of the process for a further 5 h (Table 1, entry 7 and Figure 1, red circles). The restart of the process adding only the Cu precursor strongly indicates a transformation of the active Cu(I) PS into a flattened Cu(II) complex and subsequent exciplex quenching upon light irradiation, which is inactive for the light driven electron transfer.^{21b} Additionally, disintegration of the catalyst losing CO ligands by light induced Mn-CO bond cleavage was observed by IR measurements before and after irradiation of an acetonitrile solution containing 1, 2, or 3 with 415 nm for 10 min (see Figure S2).

Notably, in the course of every reaction performed in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEOA}$ (5:1, v/v), we observed the formation of black particles, which then were dissolved in the reaction mixture within a few hours after irradiation. Some of the particles

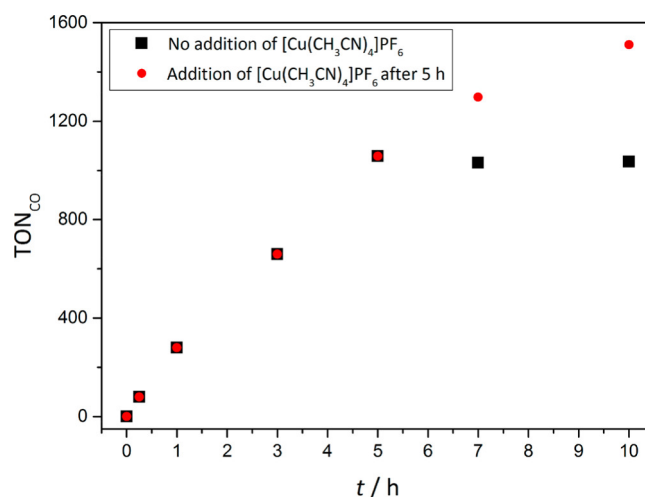


Figure 1. Progress of photocatalytic CO generation over time. Reaction conditions: 0.01 μmol of 1; 3 μmol of xantphos; 1 μmol of bathocuproine; 0.1 M BIH and 1.0 μmol of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in 10 mL of CO_2 saturated $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEOA}$ (5:1, v/v); Hg-lamp (light output 70 mW) equipped with a 415 nm band-pass filter. After 5 h 1.0 μmol of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ was added (red circles).

precipitated on a stirring bar possessing a roughened surface (Figure S8) and thus allowed for the analysis with Raman spectroscopy. The measured Raman bands match with the reference data for copper(I)oxide (Cu_2O , see Figure S9).²¹ To investigate whether the photocatalytic process is a homogeneous or a Cu_2O -catalyzed heterogeneous one, mercury poisoning experiments were carried out, in which no influence on the catalytic activity was observed (Table 2, entry 9). Complementarily, we performed catalyst poisoning experiments by addition of various equivalents of trimethylphosphine (PMe_3) (0.25, 0.5, 0.75, and 1.00 equiv with respect to the catalyst). Increasing the amount of PMe_3 , the carbon monoxide evolution was diminished in a linear fashion (Table S3, Figure S10). To avoid side effects of an excess of xantphos, the molecularly defined $[\text{Cu}(\text{xantphos})(\text{bathocuproine})]\text{PF}_6$ PS was used for PMe_3 poisoning. Interestingly, stirring a mixture of commercially available Cu_2O powder, bathocuproine, and xantphos in dry CH_3CN overnight led to the formation of the heteroleptic $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ complex demonstrated by its characteristic ^{31}P NMR signal at $\delta = 26.1$ ppm (Figure S12) and by high resolution ESI-MS (Figure S13). In photocatalytic experiments using 1 and Cu_2O as PS precursor instead of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, carbon monoxide was selectively formed with a TON_{CO} of 631 (Table S2). Notably, no CO_2 conversion was observed under the same conditions in the absence of bathocuproine and xantphos. These results demonstrate that the photocatalytic process is a homogeneous one even when starting from a heterogeneous metal precursor, although the mechanism of the intermittent Cu_2O -formation remains unclear.

2.2. Luminescence Quenching Experiments. For elucidation of the mechanism of the photoinduced electron transfer, we carried out quenching experiments of the excited state of the *in situ* generated CuPS (see Figure 2). Employing BIH, both the luminescence and the lifetime of the excited state (τ) were significantly decreased. The quenching rate k_q was determined to be $6.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ using Stern–Volmer analysis (Figure 3, for more details see Table S1). The influence of BIH on the luminescence and τ suggests a

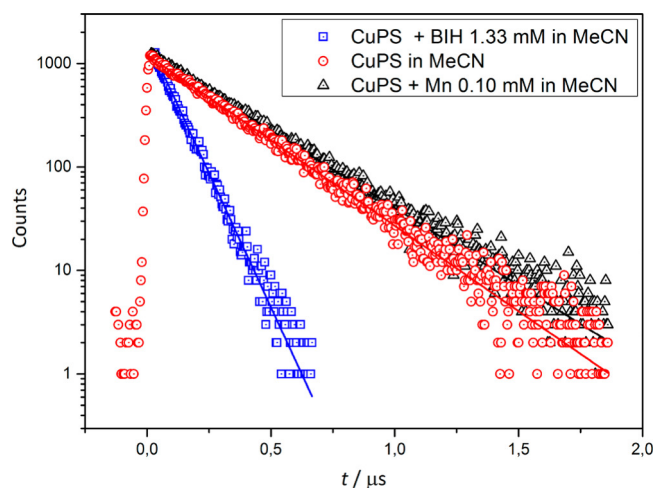


Figure 2. Luminescence decays of the CuPS in CH_3CN : CuPS in pure CH_3CN (red circles), CuPS in the presence of 0.1 mM of **1** (black triangles) and of 1.33 mM of BIH (blue squares) as quenching agent. The lines are single exponential fits revealing triplet lifetimes of 263, 290, and 84 ns for CuPS in pure CH_3CN , in the presence of **1** and of BIH, respectively.

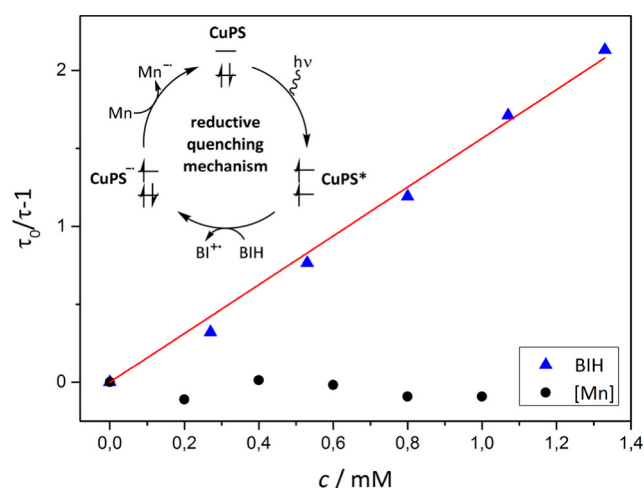


Figure 3. Stern–Volmer plot for quenching the excited CuPS by BIH (blue triangles) and by **1** (black dots). In the case of BIH a linear dependence with $y = 1.56x$ (red line) is observed whereas no quenching occurs adding **1** (black dots). Reductive quenching mechanism of the excited CuPS in the presence of BIH as quenching agent. Inset: schematic illustration of the reductive quenching mechanism.

dynamic quenching mode caused by a reductive process (see Figure 3). In the presence of **1** the luminescence is somewhat lowered due to the strong light absorption by the Mn catalyst (see Figure S4), whereas τ slightly increases from 263 ns in pure CH_3CN to e.g. 290 ns with 0.1 mM **1**. The same trend regarding the luminescence and τ was also observed in the presence of TEOA and absence of **1**. A possible explanation for this behavior might be that the triplet lifetime of CuPS depends in general on the solvent.^{20b}

2.3. In Situ IR Spectroscopic Investigation. In order to obtain information about the intermediates of the photocatalytic reduction, we carried out *in situ* IR spectroscopy under CO_2 atmosphere using a setup where the photoreactor is connected to the measurement cell within a pump cycle. The experiment was carried out with a mixture of $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEOA}$

(5:1) containing 2.0 μmol of **1**, 20 μmol of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, 20 μmol of bathocuproine, 60 μmol of xantphos, and 200 mg of BIH. The IR spectra recorded during the reaction are shown in Figure 4. Upon irradiation of the solution at $\lambda = 415$

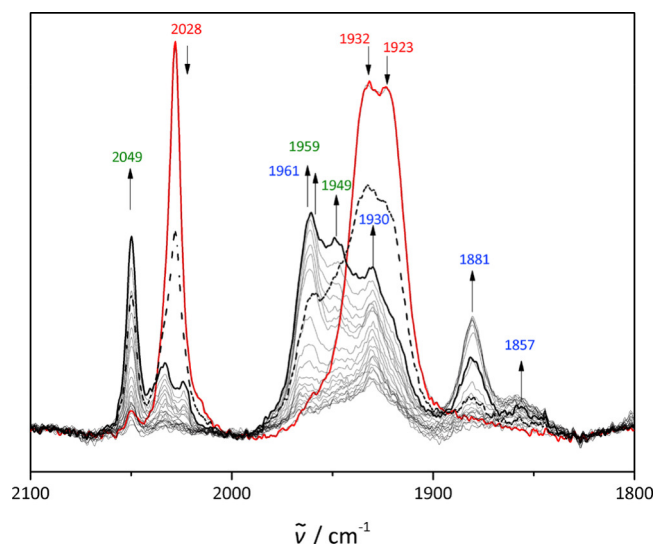


Figure 4. *In situ* IR spectroscopy of **1** in CH_3CN under CO_2 , upon irradiation (415 nm, 70 mW) and in the presence of CuPS, BIH, and TEOA: Progression of the absorption spectra over time. Red line: Initial spectrum of **1**. Black line: Final spectrum after reaching a steady state. The color coding of the absorption frequencies indicates their assignment to the species shown in Table 3 (Red: species **1**, blue: species **4**, green: species **5**).

nm, the $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ stretches at 2028, 1932, and 1923 cm^{-1} assigned to **1** diminish in the course of the experiment (indicated with arrows in Figure 4), while new bands at 2049, 1961, 1959, 1949, 1930, 1914, 1881, and 1857 cm^{-1} evolved. The bands at 1961, 1930, 1881, and 1857 cm^{-1} match several diimine-coordinated Mn(0) dimers reported in the literature.^{22–24} Therefore, we assign these bands to Mn–Mn dimer **4** (see Table 3), which is formed after one-electron reduction of **1**.

Table 3. Assignment of the IR Absorption Bands from Figure 4 to Photocatalytic Intermediates

Species	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$			
1				
$[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3\text{Br}]$	2028	1932	1923	
4				
$[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3]_2$	1961	1930	1881	1857
$[\text{Mn}(\text{bpy}-t\text{Bu})(\text{CO})_3]_2$ ^{23b}	1973	1928	1878	1850
5				
$[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3\text{S}]^+$	2049	1959	1949	
S = CH_3CN	2049 ^a	1958 ^a	1951 ^a	

^aSolution IR spectroscopy was carried out in CH_3CN using an authentic sample of **5** (hexafluorophosphate salt).

The remaining $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ stretches at 2049, 1959 (overlapping with the $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ band 1961 cm^{-1} of **4**), and 1949 cm^{-1} can be assigned to the cationic solvent-coordinated Mn complex **5**, which was confirmed by solution IR spectroscopy of an authentic sample prepared by reaction of **1** with AgPF_6 (for more information see the Supporting Information). Uncoordinated CO was not

detected in the spectra due to its poor solubility in acetonitrile, which was used as the solvent.²⁵

2.4. Electrochemical Studies. One of the major challenges in homogeneous artificial photosynthesis represents the combination of CO₂ reduction and water oxidation.²⁵ In contrast to photocatalytic systems, which so far mostly rely on the application of SDs, electrolysis provides a straightforward alternative, since CO₂ reduction and water oxidation can be simultaneously carried out as cathodic reduction and anodic oxidation. Electrochemistry also allows for the coupling of CO₂ reduction to synthetically useful processes, e.g. the anodic synthesis of fine or bulk chemicals. This paired approach has already been successfully demonstrated employing alcohol oxidation²⁶ or oxidative cyclizations.²⁷ By definition, these paired processes can lead to Faradaic efficiencies up to 200%. Furthermore, the use of homogeneous catalysts for both processes is unproblematic when a divided cell is used.²⁸ In this context, exploring the electrocatalytic behavior of Mn complexes 1–3 toward CO₂ reduction is of particular interest. An initial screening of the catalytic activity using cyclic voltammetry (CV) showed that 1 is a very promising candidate, whereas 2 and 3 exhibit only poor activity (see Figure S24). As in the photochemical study, we have therefore focused our efforts on a thorough characterization of 1. The electrochemical study along with a discussion of differences and similarities to the photochemical process is presented in the following.

2.5. Electrochemical Characterization of 1 under Ar. We initiated the electrochemical characterization with CV of 1 mM 1 in a 0.1 M NBu₄BF₄/CH₃CN electrolyte using a glassy carbon working electrode. The CVs recorded under Ar atmosphere at various scan rates (ν) are shown in Figure 5 (left). A quasi-reversible redox couple is centered around $E = -0.94$ V vs NHE with a peak-to-peak separation (ΔE_p) of 150 mV at $\nu = 100$ mV s⁻¹. Analogously to previously reported Mn complexes with bipyridine ligands,²⁹ we assign the reduction signal to an ECE (electron transfer - chemical reaction - electron transfer) process. The initial single-electron reduction

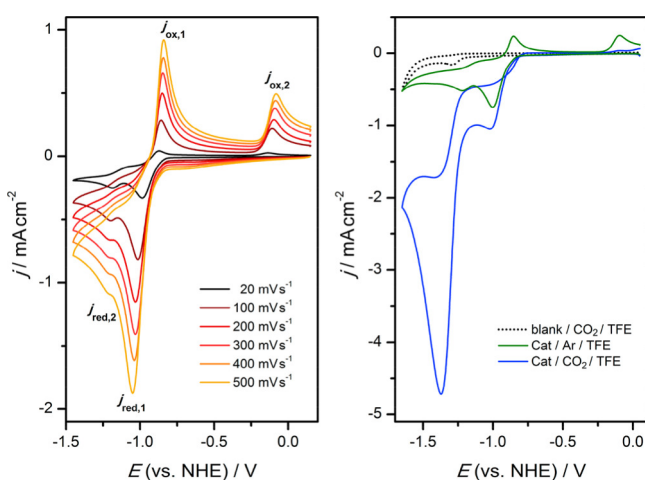


Figure 5. Cyclic voltammograms (CVs) of 1 mM 1 in 0.1 M NBu₄BF₄/CH₃CN (working electrode: glassy carbon). Left: CVs recorded at various scan rates under Ar atmosphere in the absence of a proton donor. Right: CVs recorded in the presence of 1 M 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) at $\nu = 100$ mV s⁻¹. Black dotted line: blank electrolyte under CO₂. Green line: 1 mM 1 under Ar, blue line: 1 mM 1 under CO₂.

is coupled to a rapid dehalogenation, which results in the formation of the radical intermediate $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3]^\bullet$. This radical is concomitantly reduced at the potential required for the reduction of 1, leading to the formation of anionic intermediate 6. Since the intensity $j_{\text{ox},1}$ of the reoxidation peak is significantly diminished with respect to the reduction peak ($j_{\text{red},1}$), it appears that a second chemical process is coupled to the initial reduction, which is relatively fast on the CV time scale. In agreement with previous reports on analogous Mn complexes,^{22,23b} we assign this behavior to the dimerization of the $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3]^\bullet$ intermediate. This process also explains the appearance of a second reduction signal ($j_{\text{red},2}$) at -1.2 V and an additional anodic peak ($j_{\text{ox},2}$) at -0.1 V, which are characteristic for the reduction and the oxidation, respectively, of Mn–Mn dimer species.^{22,23b} This interpretation is corroborated by the ν -dependency of the ratio between the peak current densities $j_{\text{red},1}$ and $j_{\text{red},2}$. While at small ν (long time scales), this ratio indicates that a significant fraction of radical intermediates is already dimerized upon sweeping over -1.2 V, $j_{\text{red},2}$ diminishes relative to $j_{\text{red},1}$ when the scan rate is increased and eventually merges into a shoulder at $\nu > 200$ mV s⁻¹. Further evidence for the appearance of $[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3]^\bullet$, 6 and Mn–Mn dimer 4 will be discussed in the context of our spectroelectrochemical investigations (*vide infra*).

2.6. Electrochemical Characterization of 1 under CO₂. We proceeded with investigating the impact of CO₂ and 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) on the cyclic voltammetry of 1 (see Figure 5, right and Table 4). TFE was intended to play the role

Table 4. Electrocatalytic Characteristics of 1 and Reference Systems from the Literature toward CO₂ in the Presence of TFE

Catalyst	$E_{\text{cat}/2}^a$ [V]	$j_{\text{p,cat}}^a$ [mA cm ⁻²]	η_{cat}^b [%]
1	-1.29^c	-4.7^c	0.64
$[\text{Mn}(\text{Mes-bpy})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{OTf})$	-1.39^d	-6.6^d	0.74
$[\text{Mn}(\text{tBu-bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$	-1.43^e	-14.8^e	0.78

^aHalf-wave potential vs NHE and maximum current of the catalytic wave ($\nu = 100$ mV s⁻¹, [catalyst] = 1 mM, solvent: CH₃CN).

^bOverpotential calculated using eq 2. ^c[TFE] = 1 M. ^dExtracted from Figure S14 in ref 27 ([TFE] = 1 M). ^eExtracted from Figure S4 in ref 20b ([TFE] = 0.94 M).

of the weak proton donor (in contrast to the photocatalytic experiments, where TEOA was used instead). The addition of TFE (1 M) has only a marginal influence on the voltammetric response of the Mn complex (green line in Figure 5, right), which clearly indicates that 1 is not active toward H₂ evolution under these conditions. Upon saturation of the same solution with CO₂ (blue line) the voltammetry changes significantly. While at the first reduction potential of the catalyst the cathodic peak current increases slightly, a pronounced wave with a half-wave potential $E_{\text{cat}/2}$ of -1.29 V and with a peak current density of $j_{\text{p,cat}} = -4.7$ mA cm⁻² (at $\nu = 100$ mV s⁻¹) appears. Compared to the $[\text{Mn}(\text{Mes-bpy})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{OTf})$ catalyst examined by Kubiak et al. under the same conditions, $E_{\text{cat}/2}$ is 100 mV less negative, while the current density is in a comparable range (see Table 4).²⁹ Since no significant Faradaic current was observed under the same conditions in the absence of 1 (black dotted line), the high cathodic current density can only originate from rapid catalytic

reduction of CO₂ by the Mn complex. While the initial reduction $j_{1,\text{red}}$ remains as a (slightly enhanced) prepeak of the catalytic wave, the corresponding reoxidation peak $j_{1,\text{ox}}$ disappears. This behavior suggests that in the presence of CO₂, the cathodically generated doubly reduced species **6** is reoxidized in the reverse scan by the chemical reaction rather than by the electrode and thus must represent the active species in the catalytic process. The use of H₂O or MeOH instead of TFE had a similar impact on the voltammetry, whereby the catalytic wave was much less pronounced at the same proton donor concentrations and the maximum achievable currents were lower (see Figures S27–S31).^{30,31}

The peaked shape of the catalytic wave indicates a limitation of j by either diffusion of CO₂ to the electrode and/or other side-effects such as product inhibition at potentials more negative than the peak potential of the catalytic wave.³² In order to suppress such side effects, the scan rate and the substrate concentrations are often increased, allowing for the extraction of the pseudo-first-order rate constant TOF_{max}. In the ideal case, the formation of a current plateau indicates that no substrate is consumed and that the catalytic current is kinetically controlled. Since in our case this treatment leads to complications (for details see Supporting Information), we decided to analyze the onset of the catalytic wave where substrate diffusion, product inhibition, and other side effects do not play a role.³² In order to extract the pseudo-first-order rate constant TOF_{max}, we used eq 1 reported in the literature (“foot-of-the-wave-analysis”),³³

$$\frac{j}{j_p} = \frac{2.24 \cdot \sqrt{\frac{RT}{Fv}} \cdot \sqrt{\text{TOF}_{\text{max}}}}{1 + \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{\text{cat}/2})\right)} \cdot \frac{n}{z^{3/2}} \quad (1)$$

which describes the catalytic current density j as a function of the applied electrode potential E (with j_p as the peak current density at $E = -1.02$ V under Ar, z the number of electrons transferred per catalyst unit under noncatalytic conditions ($z = 2$), and n the number of electrons required per turnover of one CO₂ molecule ($n = 2$). In order to improve the accuracy of the estimation, we applied the treatment to CVs recorded at various scan rates (see Figure 6, left). The slopes of the linearized j/j_p curves (top right) were extracted from the colored segments and plotted vs $v^{-1/2}$ in order to obtain TOF_{max} (bottom right), whereby for the latter a value of 40 s^{−1} was obtained. It is important to note that TOF_{max} refers only to the catalyst units which are present in the reaction-diffusion layer in the vicinity to the electrode and cannot be compared to macroscopic rate constants. A comparison to other Mn catalysts including a catalytic Tafel plot is provided in the SI.

In order to analyze the products of the electrocatalytic reduction, we carried out controlled potential electrolysis (CPE). Gas chromatography indicates that no hydrogen is formed during electrolysis and that CO is produced with almost quantitative selectivity (*vide infra*). The formation of water as byproduct was confirmed by Karl Fischer titration. Having the reaction products established, the overpotential η_{cat} required for catalysis with respect to the equilibrium potential E^0 for the CO₂/CO couple can be calculated according to eq 2.³⁴ Using the previously reported $E_0(\text{CO}_2/\text{CO})$ value of -0.65 V vs NHE,³⁵ η_{cat} amounts to 0.64 V for our Mn catalyst, which is 100 mV less negative compared to [Mn(Mes-bpy)(CO)₃(CH₃CN)](OTf) and 140 mV less negative compared to [Mn(tBu-bpy)(CO)₃Br].^{23b,30a}

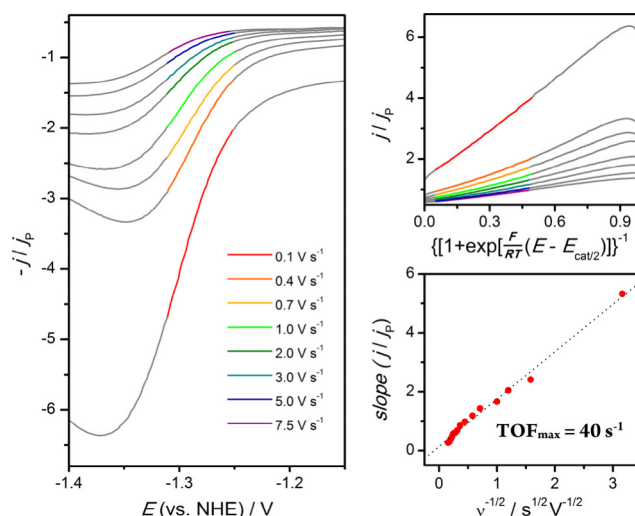


Figure 6. Foot-of-the-wave-analysis of the catalytic response at various v (same conditions as shown in Figure 5). The catalytic waves with v between 10 and 40 V s^{−1} were omitted for clarity (all scans are shown in the SI).

$$\eta_{\text{cat}} = |E^0(\text{CO}_2/\text{CO}) - E_{\text{cat}/2}| \quad (2)$$

Carrying out CPE experiments at $E = -1.2$ V (the potential of the onset of the catalytic wave) in a divided cell using a glassy carbon working electrode, CO was generated in >99% Faradaic efficiency (FE) (see Figure 7) with turnover numbers

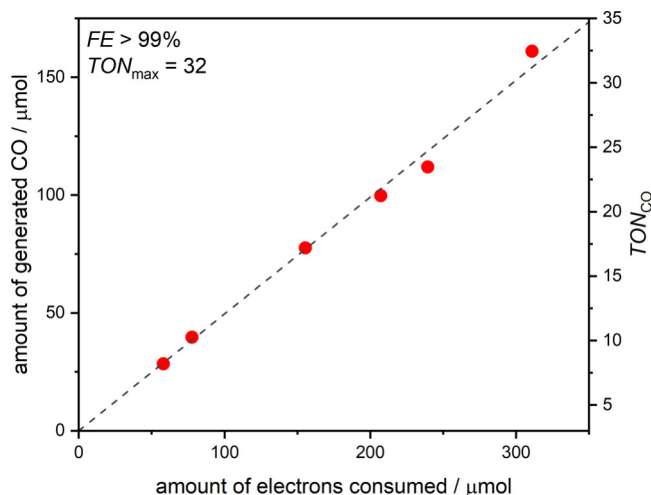


Figure 7. Electrocatalytic reduction of CO₂ using 1 mM **1** in the presence of 1 M TFE in controlled potential electrolysis ($E = -1.2$ V, electrolyte: 0.1 M NBu₄BF₄/CH₃CN): Plot of the amount of generated CO and the TON, respectively, vs the amount of passed charge (in μmol electrons).

(TON) up to 32 (for more details see SI). With initial current densities in the range between 3 and 4 mA cm^{−2}, the catalytic system displays activity for up to 8 h (Figure S37),³⁶ whereby an eventual decrease of j to a baseline (approximately 0.2 mA cm^{−2}) indicated complete catalyst deactivation. Further electrolyses were performed at -1.13 V and -1.35 V which both yielded CO in significantly lower FE and TON (for more details see Supporting Information).

It is important to note that the current density can be improved by increasing the catalyst loading, since j is directly

proportional to the catalyst concentration (see Figure S32). For instance, an initial j of 18 mA cm^{-2} was obtained when the catalyst concentration was increased to 5 mM .

2.7. IR Spectroelectrochemical Investigations. To gain deeper knowledge about the mechanistic nature of the electrochemical CO_2 -to-CO conversion, we carried out IR spectroelectrochemistry (SEC) at constant potential using a thin layer cell in the external reflection mode (for details see SI). The experiments were conducted in the presence of 1 mM **1** using a 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ electrolyte and a glassy carbon working electrode under Ar (Figure 8) as well as under

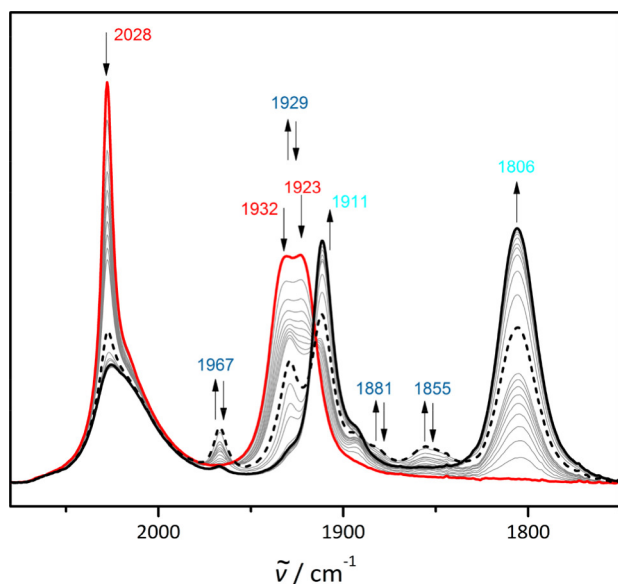


Figure 8. IR SEC of 1 mM **1** in CH_3CN at -1.45 V vs Ag wire under Ar: Progression of the absorption spectra over time. Red line: Initial spectrum of **1**. Black line: Final spectrum after completed reduction of **1**. The color coding of the absorption frequencies indicates their assignment to the species shown in Tables 3 and 5 (Red: species **1**, blue: species **4**, cyan: species **6**).

CO_2 (Figure 9). An Ag wire quasi reference electrode was used, and the potential adjusted to -1.45 V vs Ag wire in each experiment (recording a CV prior to the SEC experiment confirmed that this potential corresponds to a value slightly negative of the two-electron reduction wave of **1**).

Under argon atmosphere (Figure 8), holding the potential at -1.45 V leads to a diminution of the IR bands of **1** at 2028 , 1932 , and 1923 cm^{-1} , while six new bands are evolving. The signals at 1967 , 1929 , 1881 , and 1855 cm^{-1} have already been observed in the photocatalytic *in situ* IR spectroscopy experiment (see Figure 4) and can be assigned to the Mn–Mn dimer **4**.^{22,23} We assign the remaining two bands at 1911 and 1806 cm^{-1} to the doubly reduced Mn species **6** in good agreement with the IR spectrum of $[\text{Mn}(\text{tBu-bpy})(\text{CO})_3]^-$ reported in the literature (see Table 5).^{23b}

The SEC results for the experiment conducted at -1.45 V vs Ag wire under CO_2 are shown in Figure 9. Again, a decrease of the bands of **1** concomitant with an increase of the bands corresponding to **4** and **6** was observed. Furthermore, a set of bands at 2037 , 1940 , 1914 , and 1689 cm^{-1} appeared. These bands match the bicarbonate complex $[\text{Mn}(\text{IMP})(\text{CO})_3(\text{HCO}_3)]$ (IMP = 2-[(phenylimino)methyl]pyridine) reported in the literature,²² and therefore we assign these bands to the bicarbonate complex **7** (see Table 5). The

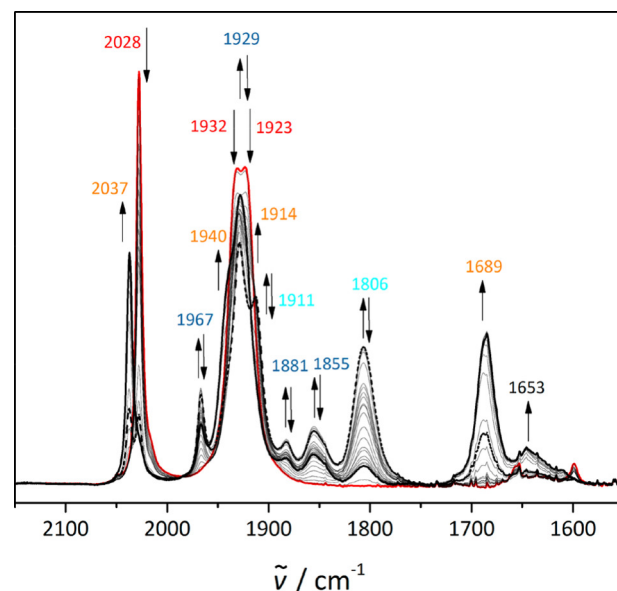


Figure 9. IR SEC of 1 mM **1** in CH_3CN at -1.45 V vs Ag wire under CO_2 : Progression of the absorption spectra over time. Red line: Initial spectrum of **1b**. Black line: Final spectrum after reaching a steady state. The color coding of the absorption frequencies indicates their assignment to the species shown in Tables 3 and 5 (Red: species **1**, blue: species **4**, cyan: species **6**, orange: species **7**).

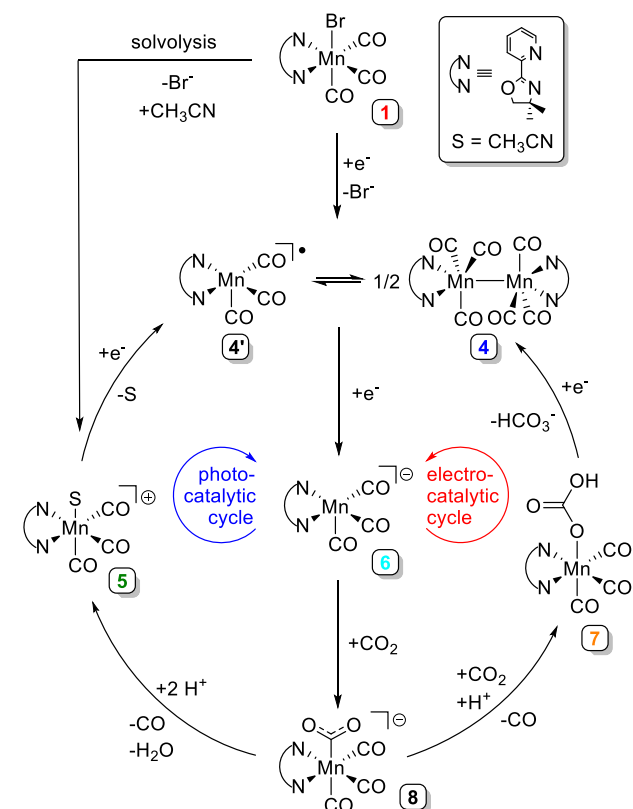
Table 5. Assignment of the IR Absorption Bands from Figures 8 and 9 to Electrocatalytic Intermediates Using Reference Spectra from the Literature

Species	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	
6		
$[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3]^-$	1911	1806
$[\text{Mn}(\text{tBu-bpy})(\text{CO})_3]^{-23b}$	1907	1807
7		
$[\text{Mn}(\text{pyrox})(\text{CO})_3(\text{HCO}_3)]$	2037	1940 1914 1689
$[\text{Mn}(\text{IMP})(\text{CO})_3(\text{HCO}_3)]^{22}$	2036	1940 1924 1671

assignment was also confirmed by a test reaction, where NaHCO_3 was added to a solution of the cationic species **5** in ethanol/water (2:1) (reaction monitoring via IR spectroscopy showed the corresponding shift of the $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ stretches). In addition, a band at 1653 cm^{-1} appeared, which can be attributed to uncoordinated bicarbonate resulting from the reaction between water formed in the catalytic process and CO_2 . As in the photocatalytic experiments, uncoordinated CO was not detected due to the poor solubility of carbon monoxide in acetonitrile, which was used as solvent.²⁵

3. MECHANISTIC PROPOSAL

On the basis of IR spectroscopic and spectroelectrochemical studies as well as the CV and quenching experiments, we propose a mechanism for the photo- and the electrochemical process (see Scheme 1). In each case, the sequence is initiated by reductive dehalogenation of catalyst precursor **1** leading to the radical species **4'**, which exists in equilibrium with the Mn–Mn dimer species **4** (notably, the dehalogenation may in parallel occur via solvolysis in the photochemical case). The reductive dehalogenation is followed by a second electron transfer to yield anionic intermediate **6**. Although the CV data shows that the radical intermediate **4'** is more easily reduced than dimer **4**, both species can in principle be reduced by the

Scheme 1. Proposed Catalytic Cycles for the Photochemical and Electrochemical CO₂ Reduction Catalyzed by 1^a

^aThe highlighted species were observed spectroscopically.

photosensitizer ($E = -1.40$ vs NHE)³⁷ and the applied electrolysis potential ($E = -1.20$ vs NHE), respectively. It is worth highlighting that in contrast to the SEC experiments, species 6 was not observed in the *in situ* IR photocatalytic study. We assume that differences in the experimental setup are responsible for the absence of the IR bands associated with 6. In particular, the spatial separation between the photo-reactor and the measuring cell, both connected to each other within a pump cycle, provides additional time for the quenching of 6 by CO₂.

The anionic intermediate 6 generated in the reduction step represents the active nucleophilic species which coordinates CO₂ to form metallacarboxylate species 8. According to the IR spectroscopic results, intermediate 8 appears to be the point where the electrocatalytic and the photocatalytic pathways part: Under electrochemical conditions, a sequence involving reaction with a second CO₂ molecule, protonation, dehydration, and decarbonylation ultimately leads to the formation of the bicarbonate complex 7, which is more difficult to reduce than catalyst precursor 1 and therefore responsible for the negative shift of the catalytic wave in the CV experiments. A similar negative shift of the catalytic wave for CO₂ reduction was recently reported by Hartl et al. employing Mn diimine complexes.²² Under photochemical conditions, however, the solvent complex 5 was detected instead of 7. A plausible explanation for this observation would be a protonation–dehydration–decarbonylation sequence, which ultimately leads to 5. Since the reaction from 7 to 5 does not occur under electrochemical conditions (in the dark), we can conclude that the sequence must be light-induced. Reduction of 5 by the PS

and of 7 by cathodic reduction, respectively, closes the catalytic cycle. In both the photo- and the electrocatalytic processes, IR spectroscopy in the presence of ¹³CO₂ confirmed that the CO ligands of the initial complex remain unaffected (for details see the Supporting Information). This observation also rules out the formation of a [Mn(pyrox)(CO)₄]⁺ intermediate.³⁸ Consequently, the dehydration and the decarbonylation of protonated 8 must proceed in a concerted fashion. We note that in contrast to intermediates 4 – 7, species 4' and 8 were not detected presumably due to their transient nature.

4. CONCLUSIONS

In summary, we present a combined photo- and electrochemical study of the CO₂-to-CO conversion using a fully earth-abundant catalytic system. With our photochemical experiments we have shown that the use of [Mn(pyrox)-(CO)₃Br] under irradiation in combination with an *in situ* generated heteroleptic CuPS (Chart 1, bottom right) and BIH/TEOA as sacrificial reagents renders TONs up to 1058. Notably, this TON is among the highest values reported thus far within the group of fully earth abundant photocatalytic systems.

With respect to the economic and ecologic limitations associated with the use of stoichiometric amounts of SD, we have explored the possibility to transfer the same photocatalyst to an electrochemical process. We have shown that the PS, light source, and SD can indeed be replaced by a cathode and a weak Brønsted acid. In terms of chemoselectivity, both systems achieve values >99% with respect to CO formation. Regarding the achievable TONs, the outcome is clearly in favor of the photocatalytic method (1058 vs 32).

Mechanistically, the combined photo- and electrochemical approach proved to be beneficial for the understanding of both processes. Using a combination of different analytical methods, we identified the two-electron reduction of 1 to 6 (with a dimerization of intermediate 4' to 4 as competing pathway) and subsequent formation of CO₂ adduct 8 as common steps. At this point, the catalytic cycles part, whereby the photochemical pathway proceeds via cationic intermediate 5 and the electrocatalytic one via the bicarbonate adduct 7. The comparison between the two processes allows for the conclusion that in the dark, the metallacarboxylate 8 is rather activated by another CO₂ molecule, whereas in the photo-reactor, a concerted light-induced dehydration-decarbonylation step changes the course of the reaction. Furthermore, the detection of the active species 6 in the SEC experiments allowed for the complementation of the mechanistic picture of the photochemical process, where 6 could not be observed due to the experimental restrictions of the standard *in situ* spectroscopic setup.

We believe that the present study contributes to the general understanding of the similarities and differences of photo- and electrocatalytic processes. An important goal for future research will be the development of more unifying concepts toward practically relevant applications.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acscatal.8b03548.

X-ray crystallographic data for compound 1 (CIF)

X-ray crystallographic data for compound 3 (CIF)

Experimental procedures and spectra data for all new compounds, electro- and photocatalytic experiments. (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: matthias.beller@catalysis.de.

*E-mail: robert.francke@uni-rostock.de.

ORCID

Robert Francke: 0000-0002-4998-1829

Matthias Beller: 0000-0001-5709-0965

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

CS acknowledges financial support from EU fund H2020-MSCA-ITN-2015 in Horizon 2020 as part of the NoNoMeCat (Grant Agreement Number: 675020). RF is grateful for a Liebig Fellowship (Fonds der Chemischen Industrie). Additional financial support by the German Research Foundation (DFG, Grant No. FR 3848/1-1) is appreciated. We are also grateful to BMBF and to Mecklenburg - Vorpommern. We thank Peter Kumm for machining the spectroelectrochemical cell as well as Elisabetta Alberico and Alonso Rosas-Hernández for fruitful discussions and collaboration.

REFERENCES

- (1) Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O. Photocatalytic reduction of CO₂ using metal complexes. *J. Photochem. Photobiol., C* **2015**, *25*, 106–137.
- (2) Leitner, W. Carbon Dioxide as a Raw Material: The Synthesis of Formic Acid and its Derivatives from CO₂. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207–2221. Artz, J.; Müller, T. E.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434–504.
- (3) (a) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziesel, R. Photochemical and Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide Mediated by (2,2'-Bipyridine)tricarbonylchlororhenium(I) and Related Complexes as Homogeneous Catalysts. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1990–2012. (b) Francke, R.; Roemelt, M.; Schille, B. Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide-Methods, Mechanisms, and Catalysts. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4631–4701. (c) Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 631–675. (d) Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99. (e) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2423–2436.
- (4) Takeda, H.; Cometto, C.; Ishitani, O.; Robert, M. Electrons, Photons, Protons and Earth-Abundant Metal Complexes for Molecular Catalysis of CO₂ Reduction. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 70–88.
- (5) (a) Valeur, B. *Molecular Fluorescence – Principles and Applications* Wiley-VCH: Weinheim, 2002; p 56. (b) Koike, T.; Akita, M. Visible-light radical reaction designed by Ru- and Ir-based photoredox catalysis. *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 562–576.
- (6) (a) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziesel, R. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)(CO)₃Cl (bipy = 2,2'-bipyridine). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 328–330. (b) Sullivan, B. P.; Bolinger, C. M.; Conrad, D.; Vining, W. J.; Meyer, T. J. One- and two-electron pathways in the electrocatalytic reduction of CO₂ by fac-Re(bpy)(CO)₃Cl (bpy = 2,2'-bipyridine). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1414–1416.
- (7) Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. Electrochemical CO₂ reduction catalyzed by ruthenium complexes [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ and [Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺. Effect of pH on the formation of CO and HCOO⁻. *Organometallics* **1987**, *6*, 181–186.
- (8) Rakowski Dubois, M.; Dubois, D. L. Development of Molecular Electrocatalysts for CO₂ Reduction and H₂ Production/Oxidation. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1974–1982.
- (9) (a) Rosas-Hernández, A.; Junge, H.; Beller, M.; Roemelt, M.; Francke, R. Cyclopentadienone iron complexes as efficient and selective catalysts for the electroreduction of CO₂ to CO. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 459–465. (b) Oberem, E.; Roesel, A. F.; Rosas-Hernández, A.; Kull, T.; Fischer, S.; Spannenberg, A.; Junge, H.; Beller, M.; Ludwig, R.; Roemelt, M.; Francke, R. Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by Cyclopentadienone Iron Complexes. *Organometallics* **2018**, DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00517. (c) Azcarate, I.; Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Through-Space Charge Interaction Substituent Effects in Molecular Catalysis Leading to the Design of the Most Efficient Catalyst of CO₂-to-CO Electrochemical Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16639–16644. (d) Loewen, N. D.; Neelakantan, T. V.; Berben, L. A. Renewable Formate from C-H Bond Formation with CO₂: Using Iron Carbonyl Clusters as Electrocatalysts. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2362–2370.
- (10) (a) Schneider, J.; Jia, H.; Kobi, K.; Cabelli, D. E.; Muckerman, J. T.; Fujita, E. Nickel(II) macrocycles: highly efficient electrocatalysts for the selective reduction of CO₂ to CO. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9502–9510. (b) Froehlich, J. D.; Kubiak, C. P. The Homogeneous Reduction of CO₂ by [Ni(cyclam)]⁺: Increased Catalytic Rates with the Addition of a CO Scavenger. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3565–3573.
- (11) (a) Elgrishi, N.; Chambers, M. B.; Artero, V.; Fontecave, M. Terpyridine complexes of first row transition metals and electrochemical reduction of CO₂ to CO. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13635–13644. (b) Roy, S.; Sharma, B.; Pecaut, J.; Simon, P.; Fontecave, M.; Tran, P. D.; Derat, E.; Artero, V. Molecular Cobalt Complexes with Pendant Amines for Selective Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3685–3696.
- (12) Bourrez, M.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. [Mn(bipyridyl)(CO)₃Br]: an abundant metal carbonyl complex as efficient electrocatalyst for CO₂ reduction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9903–9906.
- (13) Takeda, H.; Koizumi, H.; Okamoto, K.; Ishitani, O. Photocatalytic CO₂ reduction using a Mn complex as a catalyst. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1491–1493.
- (14) Zhang, J.-X.; Hu, C.-Y.; Wang, W.; Wang, H.; Bian, Z.-Y. Visible light driven reduction of CO₂ catalyzed by an abundant manganese catalyst with zinc porphyrin photosensitizer. *Appl. Catal., A* **2016**, *522*, 145–151.
- (15) Takeda, H.; Ohashi, K.; Sekine, A.; Ishitani, O. Photocatalytic CO₂ Reduction Using Cu(I) Photosensitizers with a Fe(II) Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4354–4357.
- (16) Rosas-Hernández, A.; Steinlechner, C.; Junge, H.; Beller, M. Earth-abundant photocatalytic systems for the visible-light-driven reduction of CO₂ to CO. *Green Chem.* **2017**, *19*, 2356–2360.
- (17) Takeda, H.; Cometto, C.; Ishitani, O.; Robert, M. Electrons, Photons, Protons and Earth Abundant Metal Complexes for Molecular Catalysis of CO₂ Reduction. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 70–88.
- (18) Guo, Z.; Cheng, S.; Cometto, C.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Ng, S.-M.; Ko, C.-C.; Liu, G.; Chen, L.; Robert, M.; Lau, T.-C. Highly Efficient and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction by Iron and Cobalt Quaterpyridine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9413–9416.
- (19) (a) We note that BIH provides only one of the two required protons for the CO₂-to-CO conversion. This behavior was first reported by Ishitani et al., who also found that BIH is much more effective in the presence of TEOA due to the reaction BIH^{•+} + TEOA → BI[•] + TEOAH⁺ (see refs 19b and 19c). We observed the same behavior in the control experiment shown in Table 2, entry 8.

- (b) Sahara, G.; Ishitani, O. Efficient Photocatalysts for CO₂ Reduction. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5096–5104. (c) Tamaki, Y.; Koike, K.; Morimoto, T.; Ishitani, O. Substantial improvement in the efficiency and durability of a photocatalyst for carbon dioxide reduction using a benzoimidazole derivative as an electron donor. *J. Catal.* **2013**, *304*, 22–28.
- (20) (a) Fischer, S.; Hollmann, D.; Tschierlei, S.; Karnahl, M.; Rockstroh, N.; Barsch, E.; Schwarzbach, P.; Luo, S.-P.; Junge, H.; Beller, M.; Lochbrunner, S.; Ludwig, R.; Brückner, A. Death and Rebirth: Photocatalytic Hydrogen Production by a Self-Organizing Copper–Iron System. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1845–1849. (b) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 69–115.
- (21) (a) Niaura, G. Surface-enhanced Raman spectroscopic observation of two kinds of adsorbed OH[−] ions at copper electrode. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3507–3519. (b) Deng, Y.; Handoko, A. D.; Du, Y.; Xi, S.; Yeo, B. S. *In Situ* Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu(II) Oxides as Catalytically Active Species. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2473–2481.
- (22) Spall, S. J. P.; Keane, T.; Tory, J.; Cocker, D. C.; Adams, H.; Fowler, H.; Meijer, A. J. H. M.; Hartl, F.; Weinstein, J. A. Manganese Tricarbonyl Complexes with Asymmetric 2-Iminopyridine Ligands: Toward Decoupling Steric and Electronic Factors in Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12568–12582.
- (23) (a) Franco, F.; Cometto, C.; Nencini, L.; Barolo, C.; Sordello, F.; Minero, C.; Fiedler, J.; Robert, M.; Gobetto, R.; Nervi, C. Local Proton Source in Electrocatalytic CO₂ Reduction with [Mn(bpy-R)(CO)₃Br] Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 4782–4793. (b) Smieja, J. M.; Sampson, M. D.; Grice, K. A.; Benson, E. E.; Froehlich, J. D.; Kubiak, C. P. Manganese as a Substitute for Rhenium in CO₂ Reduction Catalysts: The Importance of Acids. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2484–2491.
- (24) (a) Cheng, S. C.; Blaine, C. A.; Hill, M. G.; Mann, K. R. Electrochemical and IR Spectroelectrochemical Studies of the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by [Ir₂(dimen)₄]²⁺ (dimen = 1,8-Diisocyanomethane). *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7704–7708. (b) Garand, E.; Wende, T.; Goebbert, D. J.; Bergmann, R.; Meijer, G.; Neumark, D. M.; Asmis, K. R. Infrared Spectroscopy of Hydrated Bicarbonate Anion Clusters: HCO₃−(H₂O)_{1–10}. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 849–856. (c) Johnson, B. A.; Maji, S.; Agarwala, H.; White, T. A.; Mijangos, E.; Ott, S. Activating a Low Overpotential CO₂ Reduction Mechanism by a Strategic Ligand Modification on a Ruthenium Polypyridyl Catalyst. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1857–1861.
- (25) Lopez-Castillo, Z. K.; Aki, S. N. V. K.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F. Enhanced Solubility of Oxygen and Carbon Monoxide in CO₂-Expanded Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5351–5360.
- (26) Berardi, S.; Drouet, S.; Francás, L.; Gimbert-Surinach, C.; Guttentag, M.; Richmond, C.; Stoll, T.; Llobet, A. Molecular artificial photosynthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7501–7519.
- (27) Li, T.; Cao, Y.; He, J.; Berlinguette, C. P. Electrolytic CO₂ Reduction in Tandem with Oxidative Organic Chemistry. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 778–783.
- (28) Llorente, M. J.; Nguyen, B. H.; Kubiak, C. P.; Moeller, K. D. Paired Electrolysis in the Simultaneous Production of Synthetic Intermediates and Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15110–15113.
- (29) Chen, Z.; Concepcion, J. J.; Brennaman, M. K.; Kang, P.; Norris, M. R.; Hoertz, P. G.; Meyer, T. J. Splitting CO₂ into CO and O₂ by a single catalyst. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 15606–15611.
- (30) (a) Sampson, M. D.; Nguyen, A. D.; Grice, K. A.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Kubiak, C. P. Manganese Catalysts with Bulky Bipyridine Ligands for the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Eliminating Dimerization and Altering Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5460–5471. (b) Ngo, K. T.; McKinnon, M.; Mahanti, B.; Narayanan, R.; Grills, D. C.; Ertem, M. Z.; Rochford, J. Turning on the Protonation-First Pathway for Electrocatalytic CO₂ Reduction by Manganese Bipyridyl Tricarbonyl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2604–2618.
- (31) It is worth mentioning that the use of phenol as proton source led to catalytic currents which are comparable to the ones obtained using TFE (see SI). Since the Faradaic yields in controlled potential electrolyses were lower when phenol was used, we decided to focus on TFE as proton donor throughout this study.
- (32) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Turnover Numbers, Turnover Frequencies, and Overpotential in Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Cyclic Voltammetry and Preparative-Scale Electrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11235–11242.
- (33) (a) Costentin, C.; Savéant, J.-M. Multielectron, Multistep Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions: Benchmarking of Homogeneous Catalysts. *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1226–1236. (b) Rountree, E. S.; McCarthy, B. D.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. Evaluation of Homogeneous Electrocatalysts by Cyclic Voltammetry. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9983–10002.
- (34) Appel, A. M.; Helm, M. L. Determining the Overpotential for a Molecular Electrocatalyst. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 630–633.
- (35) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. A local proton source enhances CO₂ electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst. *Science* **2012**, *338*, 90–94.
- (36) The TOF_{max} value calculated from the electrolysis current is in agreement with the value obtained using the foot-of-the-wave analysis (for details see Supporting Information).
- (37) Mejía, E.; Luo, S.-P.; Karnahl, M.; Friedrich, A.; Tschierlei, S.; Surkus, A.-E.; Junge, H.; Gladiali, S.; Lochbrunner, S.; Beller, M. A Noble-Metal-Free System for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 15972–15978.
- (38) Protonation and dehydration of **8** lead to [Mn(pyrox)(CO)₄]⁺, wherein both axial CO ligands are weakly bound and prone to cleavage. Since in the labeling experiment a shift of the axial $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ stretch in intermediate **5** was not observed, the formation of a tetracarbonyl intermediate can be ruled out.

Publikation 2

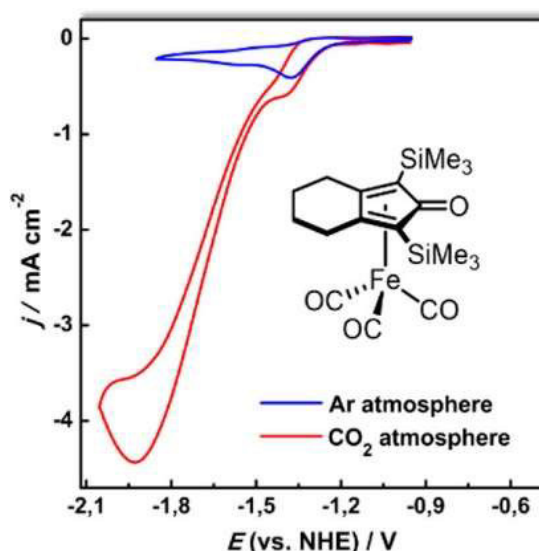
Organometallics **2019**, *38*, 1236–1247. (Full Paper, geteilte Hauptautorschaft)

DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00517

Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Iron Cyclopentadienone Complexes

E. Oberem (22.5%), A. F. Roesel (22.5 %), A. Rosas-Hernández (10%), T Kull (7.5%), S. Fischer (7.5%), A. Spannenberg (5%), H. Junge (5%), M. Beller (5%), R. Ludwig (5%), M. Roemelt (5%), R. Francke (5%)

Abstract: In a previous paper we have demonstrated that the easily-synthesized class of iron(0) cyclopentadienone complexes constitutes a promising catalyst platform for the electrochemical conversion of CO₂ to CO and H₂O. One of the unusual features of these catalysts is that catalysis proceeds efficiently in aprotic electrolytes in the absence of acidic additives. Herein we present a detailed study of the underlying catalytic mechanisms. Using a combination of FTIR spectroelectrochemistry, DFT calculations, and non-electrochemical control experiments, we have identified a number of catalytic intermediates including the active species and the product of catalyst deactivation. On the basis of these insights, we have carried out digital simulations in order to decipher the voltammetric profiles of the iron(0) cyclopentadienones. Further control experiments revealed that the anodic oxidation of the electrolyte constitutes the terminal proton source for the formation of CO and H₂O. Taken together, our results suggest a competition between two coexisting catalytic pathways, one of which proceeds via a hitherto unknown Fe–Fe dimer as an active species.



Eigenanteil der Arbeit (22.5%): Mein Anteil sind die Elektrolysen sowie die elektroanalytischen Studien durchgeführt. Zusätzlich habe ich die Simulation der gemessenen Cyclovoltammogramme übernommen.

E. Oberem (22.5%) und **S. Fischer** (7.5%) hat die Spektroskopischen (IR und OR-SEC) Experimente durchgeführt, welcher von **R. Ludwig** (5%) betreut wurde. **A. Rosas-Hernández** (10%) hat den Katalysator synthetisiert und die chemischen Kontrollexperimente ausgeführt. **T. Kull** (7.5%) und **M. Roemelt** (5%) haben die Mechanistischen Studien mittels quantenchemischen Rechnungen unterstützt. Die gezeigten kristallographischen Daten wurden von **A. Spannenberg** (5%) erstellt. **R. Francke** (5%) hat den elektrochemischen Teil der Arbeit betreut und das Projekt koordiniert. **H. Junge** (5%) und **M. Beller** (5%) haben die noch übrigen Teile der Arbeit betreut. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit von **R. Ludwig**, **M. Beller**, **M. Roemelt** und **R. Francke** erstellt.

Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Iron Cyclopentadienone Complexes

Elisabeth Oberem,^{†,‡,§} Arend F. Roesel,^{§,‡} Alonso Rosas-Hernández,[‡] Tobias Kull,^{||,⊥} Steffen Fischer,^{†,§} Anke Spannenberg,[‡] Henrik Junge,^{‡,||} Matthias Beller,^{*,‡,||} Ralf Ludwig,^{*,†,‡,||} Michael Roemelt,^{*,||,⊥} and Robert Francke^{*,§,||}

[†]LL&M Department, Rostock University, Albert-Einstein-Straße 25, 18059 Rostock, Germany

[‡]Leibniz Institute for Catalysis, Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock, Germany

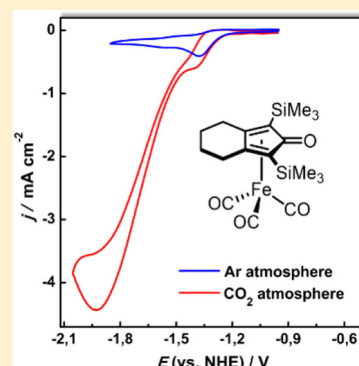
[§]Institute of Chemistry, Rostock University, Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock, Germany

^{||}Chair for Theoretical Chemistry, Ruhr-University Bochum, 44780 Bochum, Germany

[⊥]Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: In a previous paper we have demonstrated that the easily-synthesized class of iron(0) cyclopentadienone complexes constitutes a promising catalyst platform for the electrochemical conversion of CO₂ to CO and H₂O. One of the unusual features of these catalysts is that catalysis proceeds efficiently in aprotic electrolytes in the absence of acidic additives. Herein we present a detailed study of the underlying catalytic mechanisms. Using a combination of FTIR spectroelectrochemistry, DFT calculations, and non-electrochemical control experiments, we have identified a number of catalytic intermediates including the active species and the product of catalyst deactivation. On the basis of these insights, we have carried out digital simulations in order to decipher the voltammetric profiles of the iron(0) cyclopentadienones. Further control experiments revealed that the anodic oxidation of the electrolyte constitutes the terminal proton source for the formation of CO and H₂O. Taken together, our results suggest a competition between two coexisting catalytic pathways, one of which proceeds via a hitherto unknown Fe–Fe dimer as an active species.



INTRODUCTION

Due to its use as a C₁ building block in a wide range of organic transformations, carbon monoxide plays an important role in the chemical industry.^{1,2} Its electrochemical generation from CO₂ as abundant feedstock is a particularly attractive option that has been extensively studied in recent years.^{3,4} However, with regard to the high overpotential and numerous possible reaction pathways (leading to further products such as formic acid, oxalate, formaldehyde, methanol, and alkanes), a selective electrochemical transformation of CO₂ to CO is not straightforward.⁵ In recent years, the use of molecularly defined electrocatalysts as a possibility to overcome the aforementioned issues has been gaining increasing attention.^{6–9} While substantial progress has been made in this field with regard to the catalyst performance and the mechanistic understanding, many of the systems reported to date depend on complicated ligand structures (e.g., macrocycles or pincer ligands) and/or on expensive transition-metal centers such as Re, Ru, or Pd.^{6–8,10,11} Therefore, the development of inexpensive, efficient, and robust catalysts still represents one of the major challenges for the realization of sustainable electrochemical CO₂ reduction processes.

Recently, a number of first-row transition-metal complexes have been reported as highly efficient electrocatalysts for the

selective cathodic reduction of CO₂ to CO.⁸ Among the first-row transition metals, iron is of particular interest owing to its abundance in Earth's crust. However, only a few iron-based catalysts have been reported to date for the CO₂ to CO electroconversion,^{12–15} whereby trimethylanilinium-substituted iron porphyrins currently represent the state of the art with respect to the turnover frequency.¹⁶ The difficult synthetic access to these complexes, however, can be considered as a remaining challenge. In this context, we have recently reported the use of the easily-synthesized iron(0) cyclopentadienone complexes **1** (see Scheme 1) as robust and efficient electrocatalysts.¹⁷ Compounds of type **1** can be synthesized in a single step by converting diynes with Fe₂(CO)₉ and were first reported by Knölker and co-workers in the 1990s.^{18–20} They are currently frequently used for catalytic hydrogenation reactions and other nonelectrochemical applications.^{21–25}

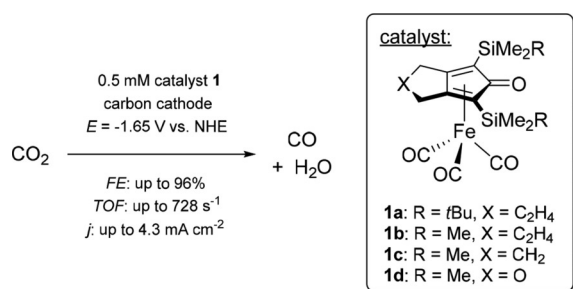
Special Issue: Organometallic Electrochemistry: Redox Catalysis Going the Smart Way

Received: July 23, 2018

Published: September 20, 2018

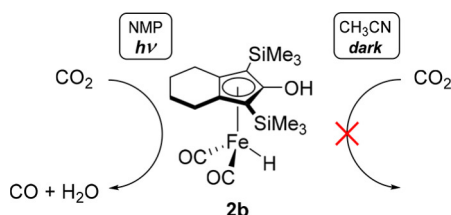


Scheme 1. Electrochemical CO₂ to CO Conversion Using Iron Complexes 1¹⁷



In the course of our studies on **1** as a candidate for the electrocatalytic CO₂ reduction, we found remarkable activity in aprotic electrolytes. Controlled-potential electrolysis (CPE) in acetonitrile using a glassy-carbon working electrode at -1.65 V vs NHE revealed a high selectivity for CO generation (Faradaic efficiency (FE) typically around 96%) and high turnover frequencies, which is reflected by high current densities even at low catalyst concentration (e.g., $j = 4.3$ mA cm⁻² at $[1] = 0.5$ mM). With regard to the ligand substitution, we observed similar CV characteristics for **1a–d** under an Ar atmosphere. However, the catalytic activity depends strongly on the substituents of the cyclopentadienone ligand and decreases in the order **1a** > **1b** > **1c** > **1d**. In contrast to other electrocatalysts for CO₂ to CO conversion, which typically require addition of weak Brønsted acids such as trifluoroethanol and phenol,⁶ our system can efficiently produce CO and H₂O without added proton donors. In our previous work, we have explored possible mechanisms with DFT calculations and experiments, which showed that hydride species **2b** is catalytically active under photochemical but not under electrochemical conditions (see Scheme 2). The latter result

Scheme 2. Studying the Role of Knölker's Catalyst (**2b**) in Photocatalytic (Left) and Electrocatalytic CO₂ Reduction (Right)¹⁷



was rather surprising, since **2b** ("Knölker's complex") is also commonly known to be the active species in hydrogenation reactions.²¹ Herein we disclose a detailed mechanistic proposal for the electrocatalytic CO₂ reduction process on the basis of cyclic voltammetry (CV), FTIR spectroelectrochemistry (SEC), nonelectrochemical control experiments, and DFT calculations, using **1b** as a representative of the iron cyclopentadienone family.²⁶

RESULTS AND DISCUSSION

CV under an Ar Atmosphere. The voltammetric profiles corresponding to **1b** recorded under an Ar atmosphere in a NBu₄ClO₄/CH₃CN electrolyte using a glassy-carbon working electrode are shown in Figure 1. Scanning of the negative potential regime reveals an irreversible reduction event (E¹)

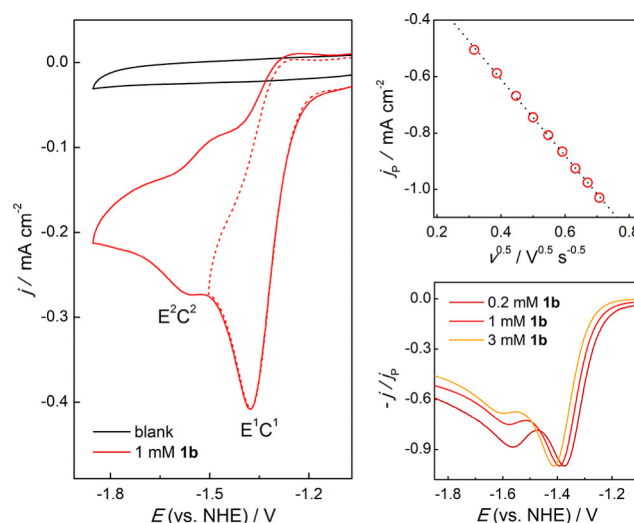


Figure 1. (left) Cyclic voltammogram of 1 mM **1b** in 0.1 M NBu₄ClO₄/CH₃CN (solid and dashed red lines) and of the blank electrolyte (black line) under an Ar atmosphere at 100 mV s⁻¹. (top right) Variation of the scan rate ($[1b] = 1$ mM). (bottom right) Variation of $[1b]$ ($v = 250$ mV s⁻¹; CVs are background corrected).

with a peak potential of -1.4 V vs NHE (left, dashed red line) and a peak current density j_p of ~ 0.4 mA cm⁻². Variation of the scan rate v between 100 and 500 mV s⁻¹ reveals a linear dependence of $j_p(E^1)$ on $v^{1/2}$ (see Figure 1, top right), indicating that j_p is diffusion-controlled in the studied v regime. A separate controlled-potential coulometry experiment carried out at -1.4 V revealed that E¹ is a one-electron process. The absence of a corresponding reoxidation peak indicates that a chemical step (C¹) is coupled to E¹.

A negative shift of the vertex potential (left, solid red line) reveals a second, less pronounced feature (E²), which is centered around $E = -1.5$ V and exhibits partial chemical reversibility. The coupled chemical step C², which is relatively slow on the CV time scale, is responsible for the deviation from fully reversible behavior (vide infra). A comparison between the two CVs (solid red line vs dashed red line) shows that the occurrence of the E²C² sequence does not interfere with the voltammetric response associated with the sequence E¹C¹.

Since the signal associated with E² is much less pronounced in comparison to that corresponding to E¹, it can be assumed that the electroactive species generated by the sequence E¹C¹ is partially consumed by a subsequent chemical process C³, leading to an intermediate which is electrochemically inactive in the shown potential range. This interpretation is corroborated by the fact that the signal associated with E² becomes more pronounced when v is increased (see Figure S2). Variation of $[1b]$ between 0.2 and 3 mM shows an increase in $j_p(E^2)$ relative to $j_p(E^1)$, which suggests that C³ is a second-order reaction of the product of the E¹C¹ sequence (Figure 1, bottom right). Consequently, we can expect the formation of at least two products after a full cathodic scan, one originating from the E¹C¹E²C² sequence and one from the E¹C¹C³ process.

IR SEC under Ar Atmosphere. Since the products of the E¹C¹E²C² and E¹C¹C³ sequences represent potential active species in the catalytic cycle of CO₂ reduction, we were interested in obtaining structural information. Therefore, we carried out FTIR spectroelectrochemistry (SEC) experiments with a solution of 1 mM **1b** using a thin-layer cell (external

reflectance mode, glassy-carbon working electrode, and Ag-wire quasi-reference electrode; for more details see the [Experimental Section](#) and [ref 27](#)). The electrode potential was set to a value which corresponds to the peak potential E^1 . For the SEC setup, the potential at which E^1 occurs was determined by a cathodic scan prior to the SEC experiment and found to be -1.9 V vs Ag wire. The recorded IR absorption spectra were extracted with the pure component decomposition (PCD) algorithm,²⁸ which renders the IR spectra of the pure components that were detected during an experiment along with the corresponding absorbance–time curves (for more details regarding deconvolution see the [Experimental Section](#)). The extracted spectra and the corresponding absorbance–time profiles are depicted in [Figure 2](#). Holding the potential at -1.9 V vs Ag wire leads to complete

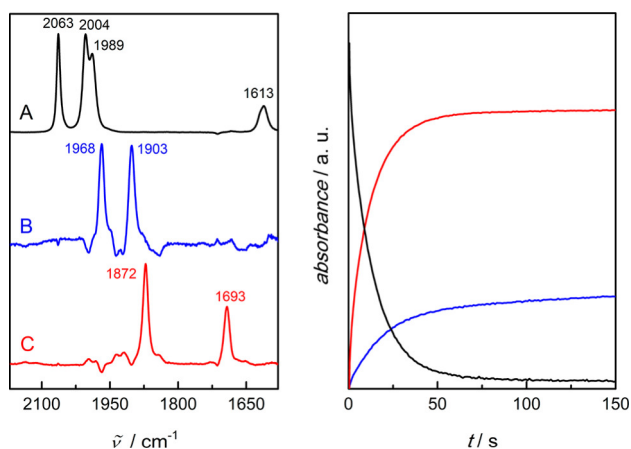
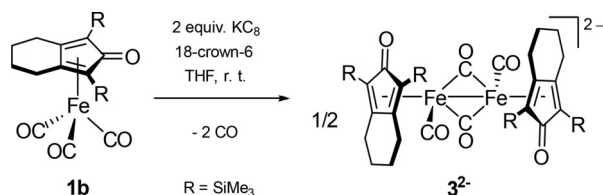


Figure 2. (left) Extracted pure IR spectra of the SEC experiments with 1 mM **1b** in CH_3CN under argon recorded at $E = -1.9$ V vs Ag wire. (right) Absorbance–time profiles calculated from the recorded IR spectra.

consumption of **1b** (with $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ 2063, 2004, 1989, and 1613 cm^{-1} ; spectrum A) and concomitant appearance of two new sets of bands, each of which corresponds to one electrolysis product. The set of $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ stretches at 1872 and 1693 cm^{-1} (spectrum C) is very pronounced and corresponds to the major electrolysis product, while the species with IR contributions at 1968 and 1903 cm^{-1} (spectrum B) is generated only in small amounts.

Chemical Reduction of 1b. For the assignment of molecular structures to spectra B and C, we carried out a chemical reduction of **1b** in THF using 2 equiv of KC_8 and 2 equiv of 18-crown-6 (see [Scheme 3](#)).²⁹ After filtration of the resulting suspension, a product could be crystallized in the form of red needles, which were analyzed with single-crystal X-ray diffraction. A sample was dissolved in CH_3CN and analyzed with IR spectroscopy, whereby the observed signals

Scheme 3. Chemical Reduction of Compound **1b** with KC_8



match those in spectrum C. Consequently, the product obtained from the chemical reduction is the same as the major product generated in the IR SEC experiment under an Ar atmosphere.

The molecular structure obtained from single-crystal X-ray diffraction is shown in [Figure 3](#) ($[\text{K}(\text{18-crown-6})]_2\text{3}$). The

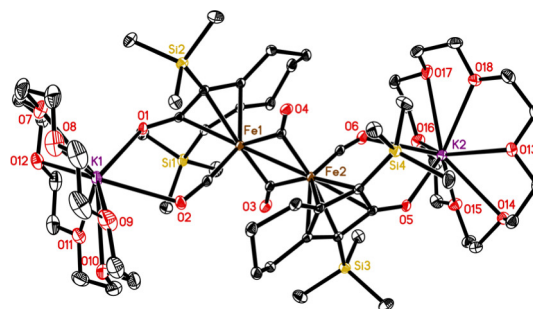
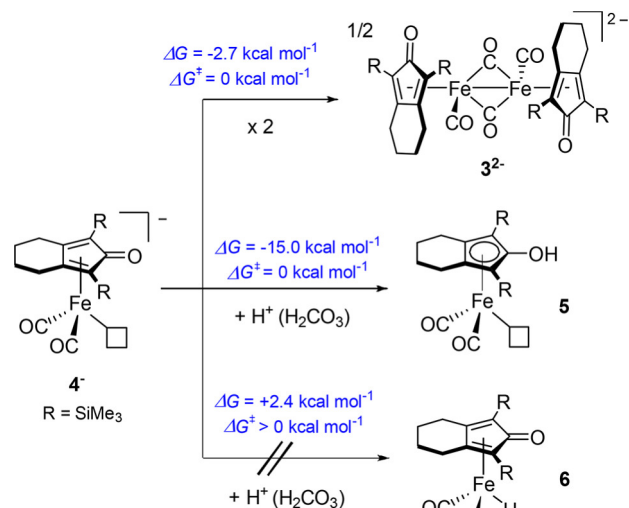


Figure 3. Molecular structure of $[\text{K}(\text{18-crown-6})]_2\text{3}$ in the solid state. Displacement ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

structure corresponds to a Fe–Fe dimer (3^{2-}) featuring two bridging carbonyl ligands, whereby the negative charge is balanced by two K^+ ions (each of which is coordinated by one crown ether unit). The Fe–Fe distance (2.578 Å) suggests a formal covalent interaction between the metal centers,³⁰ which stabilizes the structure of complex 3^{2-} by creating a closed valence shell.

In order to obtain a better understanding of the formation of 3^{2-} , we supplemented our experiments with DFT calculations. Regarding the adduct formation, we reasoned that 3^{2-} represents a dimer of 4^- , which results from onefold reduction and decarbonylation of **1b** (see [Scheme 4](#)). We have therefore carried out a relaxed surface scan along the Fe–Fe bond distance assuming an approach between two molecules 4^- using the BP86 pure density functional in conjunction with the

Scheme 4. Possibilities for Stabilization of 4^- by Dimerization and Protonation in CH_3CN along with Computed Gibbs Free Energies and Activation Barriers^a

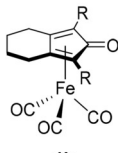
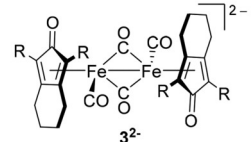
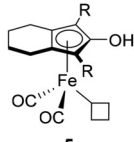
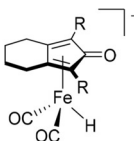


^aDFT level of theory B3LYP def2-TZVP(-f); see the [Experimental Section](#) for computational details.

def2-TZVP(-f) basis set (for more computational details see the [Experimental Section](#)). According to these results, the formation of 3^{2-} occurs spontaneously and barrier-free once two molecules of 4^- are generated and approach each other in the right angle (see the [Supporting Information](#)). The Gibbs free energy of this process was calculated to be -2.7 kcal mol $^{-1}$, whereby the driving force can be mainly attributed to the formation of a stable Fe–Fe bond that renders 3^{2-} a closed-shell species (which is in part compensated by the negative reaction entropy of the dimerization).^{31,32} Not surprisingly, the calculated IR absorption frequencies of 3^{2-} match those observed in solution, which provides additional evidence that spectrum C is associated with the dimer and not with monomer 4^- (see [Table 1](#)).

Further efforts were aimed at identifying the minor product of the FTIR SEC experiments under an Ar atmosphere (spectrum B in [Figure 2](#)). Since the species could not be isolated and characterized, we have calculated the vibrational frequencies of a series of 13 hypothetical intermediates

Table 1. Comparison between Calculated and Experimental IR Absorption Bands for Catalyst **1b**, the Species Generated in the IR-SEC Experiments (See [Figure 2](#)) and the Products of the Chemical Reduction (See [Schemes 3 and 5](#))

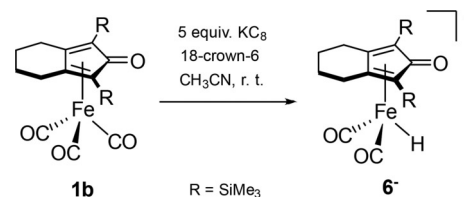
Species ^a	Experimental IR bands ^b / cm $^{-1}$	Calculated IR bands ^c / cm $^{-1}$
 1b	2063 2004 1989 1613	2063 2001 1991 1588
 3²⁻	1872/1872 ^d 1693/1693 ^d	1883 1697
 5	1968 1903	1971 1890
 6⁻	1948 ^e 1876 ^e	1949 1873 1868

^aR = SiMe $_3$. ^bThe measurement is restricted to the range between 1500 and 2200 cm $^{-1}$ (total absorption). ^cDFT level of theory: B3LYP def2-TZVP(-f), (see the [Experimental Section](#) for computational details). ^dIR spectroscopic analysis of the product of chemical reduction shown in [Scheme 3](#). ^eIR spectroscopic analysis of the chemical reduction shown in [Scheme 5](#).

resulting from different sequences of reduction, decarbonylation, and protonation steps (see the [Experimental Section](#) for computational details). The ratio between experimental and calculated bands of species **1b** was used for calibration, and a validation of the calibration constant was carried out successfully with an authentic sample of Knölker's catalyst **2b**. Among the set of calculated intermediates (see [Table S4](#)), we identified complex **5** (see [Scheme 4](#) and [Table 1](#)) as the best match for the IR signals observed in spectrum B. Species **5** can be regarded as a protonated version of complex 4^- where the cyclopentadienyl ligand is fully aromatized, and the formal oxidation state of the iron center is +1. We assume that, during the generation of **5** in the FTIR-SEC experiments, protons are provided by oxidation of the electrolyte solution at the counter electrode (vide infra).³³ This protonation reaction results in the net stabilization of the extra charge contained in 4^- by shifting electron density from the iron metal center to the cyclopentadienyl ligand, where such additional electronic density can be easily accommodated by an aromatization rearrangement. In agreement with this argument, our DFT calculations indicate that a protonation of 4^- on the ligand leads to a stabilization of -15.0 kcal mol $^{-1}$, whereas a protonation of the Fe center leading to the hypothetical Fe hydride intermediate **6** would constitute an endergonic process ($\Delta G = +2.4$ kcal mol $^{-1}$; carbonic acid was assumed as the proton source in each case).³⁴ Moreover, while the formation of **5** proceeds without a reaction barrier, our calculations indicate a nonvanishing barrier for the formation of **6** (see [Scheme 4](#) and the [Supporting Information](#)). Considering that the calculated Gibbs free energy of $4^- + \text{H}^+ \rightarrow \mathbf{5}$ is more favorable in comparison to $2\mathbf{4}^- \rightarrow \mathbf{3}^{2-}$, it is surprising that the latter reaction is the preferred pathway for stabilization of 4^- (see [Figure 2](#)). This apparent contradiction can be resolved when it is taken into account that the availability of protons during the FTIR-SEC experiments is low and the local concentration of 4^- in the reaction diffusion layer is relatively high.

In a further experiment, we have carried out the chemical reduction of **1b** with excess KC $_8$ (see [Scheme 5](#)). The resulting

Scheme 5. Reduction of Compound **1b** with 5 equiv of KC $_8$

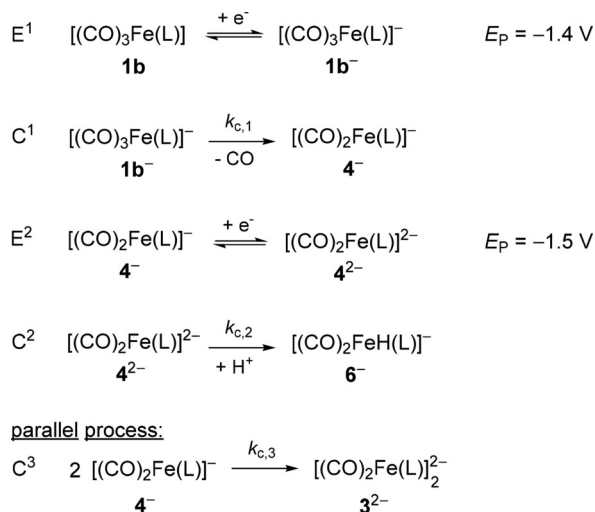


light green solution was studied with IR spectroscopy, which showed that **1b** was completely converted to a species showing two bands at 1948 and 1876 cm $^{-1}$ (see [Figure S15](#)). The same solution was subjected to ESI-ITMS (negative mode), which revealed a major peak at m/z 391 matching the hydride species **6⁻**. Additional fragmentation experiments confirmed the presence of two CO ligands on the iron complex. Further proof for the identity was obtained by calculation of the IR frequencies of **6⁻**, which are in good agreement with the experimental signals (see [Table 1](#)). Accordingly, the twofold reduced and decarbonylated species 4^{2-} is preferentially protonated at the Fe center to form the hydride species, while the onefold reduced analogue 4^- is instead protonated on the ligand, resulting in **5**. Therefore, we conclude that the

first reduction of **4** is ligand based, whereas the uptake of a second electron appears to be mostly metal centered, rendering the Fe center the most basic and nucleophilic site in **4**^{2−}.

Mechanistic Model for the Reduction under Ar. With the spectroscopic, X-ray crystallographic, and computational data in hand, we propose the mechanism in Scheme 6 leading

Scheme 6. Mechanistic Model for the Cathodic Reduction of **1b under Ar^a**



^aNote that E_p corresponds to the measured peak potential vs. NHE and not to the thermodynamic potential.

to the voltammetric response of **1b** under Ar. The sequence is initiated by reduction at -1.4 V vs NHE under formation of **1b**[−] (step E¹), which is decarbonylated to yield **4**[−] (step C¹). Species **4**[−] can either undergo dimerization to species **3**^{2−} or be further reduced when the potential is sufficiently negative (≤ -1.5 V). Consequently, the reaction following E¹C¹ depends on the electrode potential. When it is set to a value less negative than -1.5 V, dimerization to species **3**^{2−} (step C³) proceeds almost exclusively, while at potentials more negative than -1.5 V, the dimerization competes with the reduction of **4**[−] to **4**^{2−} (step E²), the latter species undergoing protonation to give **6**[−] (step C²). The proposed model explains the fact that the signal at -1.5 V in the CV is relatively weak and does not show full chemical reversibility. However, the presence of a weak reoxidation peak at E² indicates that the protonation is rather slow on the voltammetric time scale. Since no protic additives are involved, this finding is not unexpected. In contrast to the SEC conditions, which feature a complete conversion of **1b** and concomitant formation of stoichiometric amounts of protons at the anode, the internal generation of protons is negligible under CV conditions, where only a very low conversion of **1b** is achieved with respect to the concentration in the bulk solution.³³ As potential proton donors in the CV experiments, residual water ($[\text{H}_2\text{O}] \leq 10$ ppm), NBu_4ClO_4 (via Hofmann degradation),³⁵ and/or the solvent acetonitrile³⁶ can be taken into account.

On the basis of the mechanism depicted in Scheme 6 we carried out digital simulations of CVs recorded at different scan rates in a multiple regression approach using the DigiElch 8 package (see Figure 4).^{37–39} In agreement with the previous argument regarding the proton availability under CV and SEC conditions, we excluded the process $\mathbf{4}^- + \text{H}^+ \rightarrow \mathbf{5}$, which

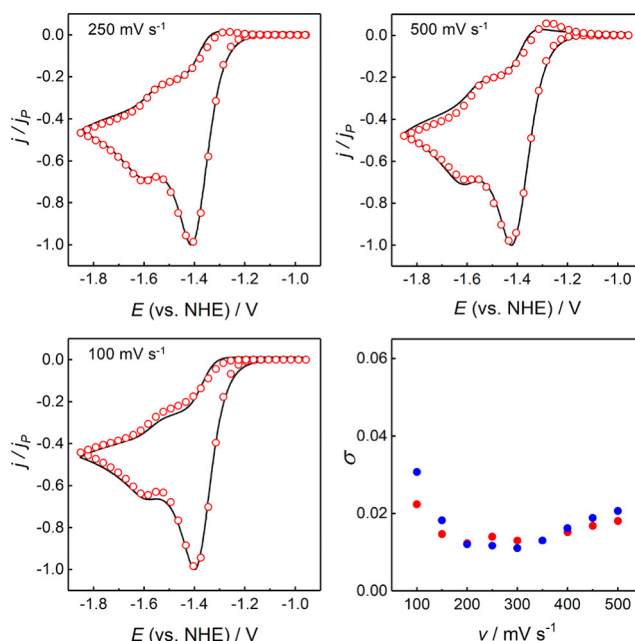


Figure 4. Digital simulation of the voltammetry of 1 mM **1b** recorded at $\nu = 250, 500$, and 100 mV s^{-1} . Experimental results (black line, background corrected; for conditions see Figure 1) and simulated curves (red circles; for fitting parameters see Table S1). At the bottom right is given a plot of the standard deviation of the best fit vs ν for the mechanism depicted in Scheme 6 (red points) and for an alternative “father-and-son mechanism” (blue points). The current densities j are normalized against the peak current density j_p .

occurs under IR SEC conditions as a side reaction, from these simulations. Additional simulations where this side reaction is taken into account are shown and discussed in the Supporting Information. As a measure for the quality of the best fits, the standard deviation σ of the normalized CVs is depicted in Figure 4 (bottom right) as a function of ν (all CVs recorded between 100 and 500 mV s^{-1} are shown in the Supporting Information along with the corresponding best fits and applied parameters). Despite slight increases of σ at low and high ν , it can be noted that the voltammetry is satisfactorily modeled in the range between 100 and 500 mV s^{-1} using the mechanism depicted in Scheme 6.

At this point it should be noted that an alternative “father-and-son” mechanism, where species **4**[−] reacts with **1b** to give a dimeric intermediate which is further reduced to dimer **3**^{2−}, may also occur. We have explored this possibility by fitting this mechanism to the experimental data and found a good agreement in the observed range of ν (see Figure 4 bottom right, blue points; for simulated CVs see the Supporting Information). However, the mean of σ is significantly higher, and the mechanism depicted in Scheme 6 can therefore be considered as a better match to the CV data in comparison to the father-and-son sequence.

CV in the Presence of CO_2 . The voltammetric response of **1b** under a CO_2 atmosphere ($[\text{CO}_2] = 0.28 \text{ M}$)⁶ is shown in Figure 5 (black line). The profile changes dramatically in comparison to the CV recorded under Ar (red line): while the peak at -1.4 V vs NHE associated with reduction step E¹ remains almost unaffected, a pronounced catalytic wave with a peak potential of -1.9 V appears. The measurements were carried out under iR drop compensation, and the negative shift of the peak potential of the catalytic wave with respect to the

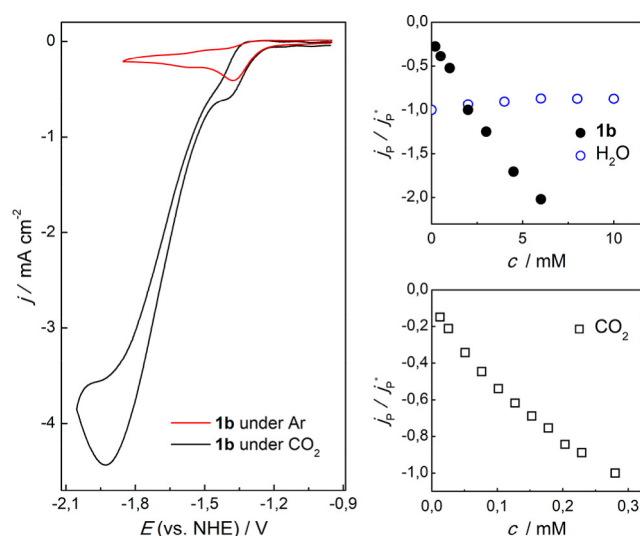


Figure 5. (left) Cyclic voltammetry of 1 mM **1b** under Ar (red line) and under CO₂ (black line, [CO₂] = 0.28 M). Conditions: $\nu = 100$ mV s⁻¹, electrolyte: dry 0.1 M NBu₄ClO₄/CH₃CN, *i*R drop corrected. (top right) The peak current density j_p of the catalytic wave as a function of the concentrations of **1b** (black points) and added H₂O (blue circles, 2 mM **1b**). In each case, j_p is normalized vs the catalytic peak current density j_p^* recorded at [**1b**] = 2 mM. (bottom right) Plot of j_p/j_p^* vs [CO₂] (1 mM **1b**, j_p^* recorded at [**1b**] = 1 mM and [CO₂] = 0.28 M). All CVs and experimental parameters are provided in the Supporting Information.

waves associated with E¹ and E² can therefore be unequivocally assigned to the reduction of a catalytic intermediate (vide infra).

Once more it is worth noting that, like the other catalysts of series **1**, species **1b** is catalytically active toward CO₂ reduction in the absence of external proton sources. In order to study the influence of the proton concentration, we added defined amounts of water, whereby no increase in catalytic current was observed and a zeroth order in proton donor concentration can be assumed (see Figure 5, top right). In contrast, the catalytic peak current density strongly depends on the concentration of **1b** and CO₂ (see Figure 5, right), indicating that the reaction between a catalytic intermediate and CO₂ constitutes the rate-determining step of the catalytic cycle.

Controlled-Potential Electrolysis. As discussed above, the formation of H₂O as a byproduct in absence of protic additives led us to the hypothesis that the anodic half-reaction constitutes the terminal proton source for CO₂ reduction.¹⁷ Thus far, this assumption was made only on the basis of a previous study on the anodic degradation of CH₃CN/perchlorate electrolytes, which showed that one proton is liberated per transferred electron.³³ In order to obtain experimental proof for our hypothesis, we have carried out controlled-potential electrolyses (CPEs) in a divided cell under a CO₂ atmosphere using a 0.25 M NBu₄OAc/CH₃CN anolyte (see Scheme 7). The anodic oxidation of acetate is known to generate only CO₂ and ethane (Kolbe electrolysis), and accordingly, the **1b**-catalyzed cathodic CO₂ reduction should thereby be suppressed by using an anolyte which contains an acetate salt.⁴⁰ In these experiments, the usual 0.1 M NBu₄ClO₄/CH₃CN catholyte containing 0.5 mM **1b** was used, and the potential of the cathode was held at -1.65 V vs. NHE until a baseline current of approximately 0.2 mA cm⁻² was achieved. In order to confirm that acetate and not CH₃CN

Scheme 7. Electrochemical CO₂ Reduction Catalyzed by **1b** in a Divided Cell Using the Standard Anolyte (A) and an Acetate-Based Electrolyte (B) as Control Experiment

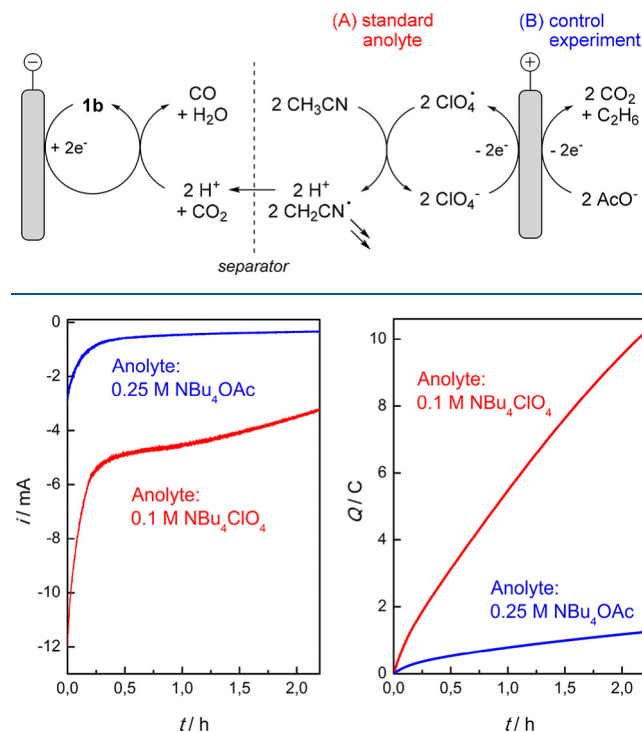


Figure 6. Representative current–time profiles of the electrolyses with acetate- and perchlorate-based anolytes shown in Scheme 6 (electrolysis conditions: CO₂ atmosphere, $E_{\text{cathode}} = -1.65$ V vs NHE, catholyte 0.5 mM **1b** in 0.1 M NBu₄ClO₄/CH₃CN).

Table 2. Comparative Study on the Influence of the Anodic Half-Reaction on the CO₂ Reduction Process Catalyzed by **1b**^a

Run	Anolyte	Q / C	TON _{CO}	FE _{CO} / %
1	0.25 M NBu ₄ OAc in CH ₃ CN	4.5	7	79
2		5.0	8	75
3	0.1 M NBu ₄ ClO ₄ in CH ₃ CN	40	82	99
4		40	81	98

^aFor conditions see Figure 6.

is anodically oxidized in these control experiments, we have separately carried out CV of a 0.1 M NBu₄OAc/CH₃CN solution (see Figure S11). Herein, the anodic scan shows a negative shift of the onset potential for electrolyte degradation in comparison to our standard 0.1 M NBu₄ClO₄/CH₃CN electrolyte, suggesting that acetate is directly oxidized in the anodic half-reaction.

In the CPE control experiment, the current is indeed significantly lowered when the NBu₄ClO₄ anolyte salt is replaced by NBu₄OAc (see Figure 6). While under regular conditions TON_{CO} values >80 can easily be achieved (Table 2, entries 3 and 4), the maximum TON_{CO} is about 10-fold lower when the acetate salt is used (entries 1 and 2). By ¹H NMR spectroscopic examination of the catholyte after electrolysis we

have excluded a crossover of acetate and a possible effect on the CO₂ reduction process. Taken together, these observations corroborate the idea that the anodic half-reaction generates protons which are consumed in the CO₂ reduction process.

While the terminal proton source has thereby been identified, it remains unclear how the catalytic cycle is initiated in the first place and which species serves as the proton mediator (i.e., the species which delivers a proton to the cathodic half-reaction).

IR SEC in the Presence of CO₂. While **5** and **3**^{2−} have been identified as potential active species of the catalytic cycle (vide supra),¹⁷ we were interested in obtaining information on further catalytic intermediates and the catalyst deactivation pathway. We have therefore carried out FTIR SEC with 1 mM **1b** under CO₂, whereby the electrode potential was set to −2.1 V vs Ag wire, which corresponds approximately to the CPE experiments shown in Figure 6.⁴¹ The extracted spectra and the corresponding absorbance–time profiles are depicted in Figure 7. Holding the potential at −2.1 V leads to a partial consumption of **1b** (spectrum A).

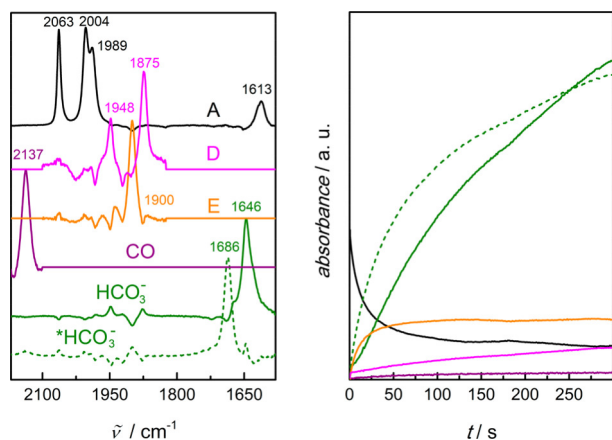


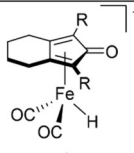
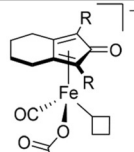
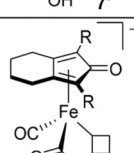
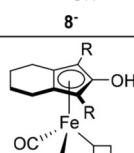
Figure 7. (left) Extracted pure IR spectra of the SEC experiments with 1 mM **1b** in CH₃CN under CO₂ recorded at $E = -2.1$ V vs Ag wire. (right) Absorbance–time profiles extracted from the recorded IR spectra.

Concomitantly, five new species appear. The emerging bands at $\tilde{\nu}$ 2137, 1686, and 1646 cm^{−1} can be assigned to the products of CO₂ reduction. On the basis of reference spectra in the literature,^{42,43} we assign the contribution at 2137 cm^{−1} to uncoordinated CO and the bands at 1686 and 1646 cm^{−1} to HCO₃[−], which is generated by reaction between dissolved CO₂ and H₂O formed in the catalytic process. The appearance of two bands for HCO₃[−] can be ascribed to the formation of two stable types of water adducts, which has been previously reported for a similar CH₃CN-based electrolyte system.⁴² In contrast to the HCO₃[−] contributions, the intensity of the free CO band shows a steady and weak absorption throughout the experiment. Considering the fact that CO is continuously generated in the catalytic process, this observation is rather unexpected at a first glance but can be easily explained by the low solubility of CO in CH₃CN.⁴⁴

The remaining two species absorbing at 1948 and 1875 cm^{−1} (spectrum D) as well as at 1900 cm^{−1} (spectrum E) originate from the transformation of **1b**. While spectrum D can be unequivocally ascribed to species **6**[−] on the basis of the nonelectrochemical reduction experiment shown in Scheme 5,

we attempted a structural assignment for spectrum E by comparison to calculated absorption frequencies of hypothetical intermediates (see Table 3). In addition to the 13 hypothetical

Table 3. Comparison between Calculated and Experimental IR Absorption Bands for the Species Generated in the IR-SEC Experiment (See Figure 2)

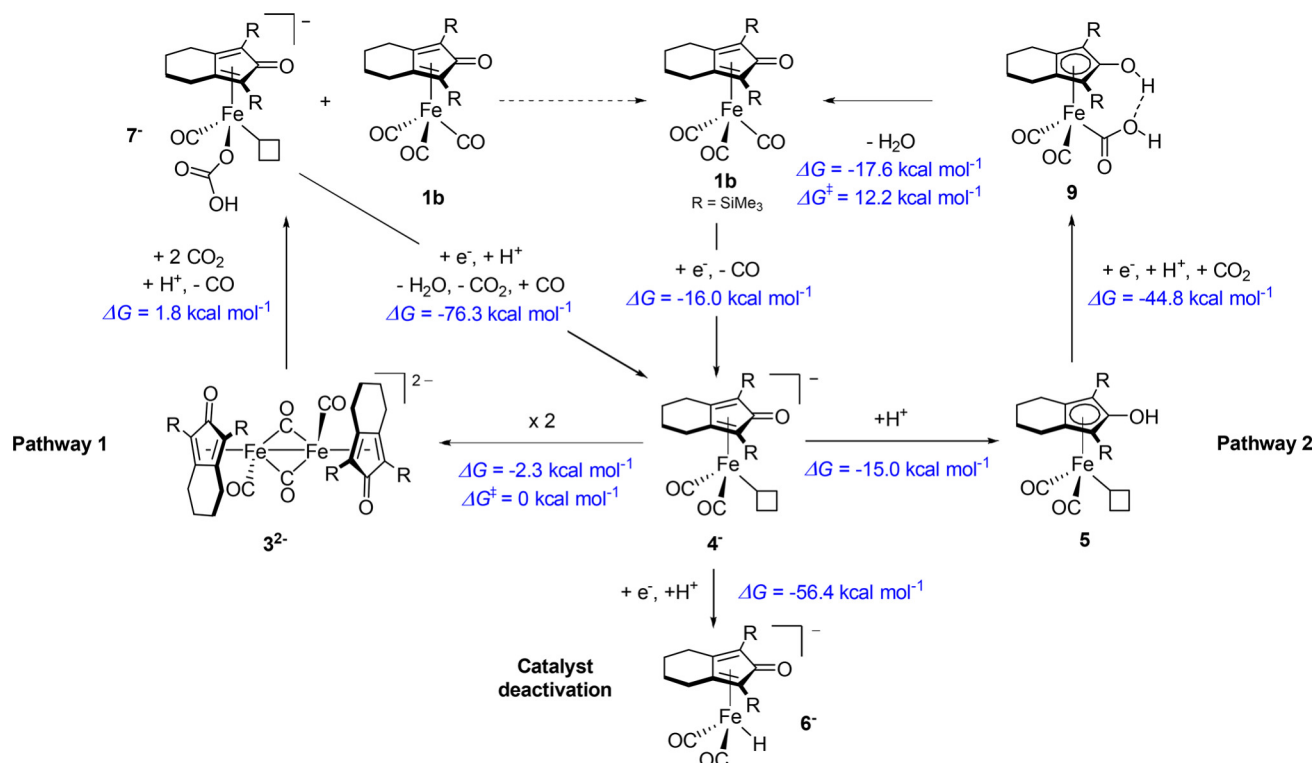
Species ^a	Calculated IR bands ^b / cm ^{−1}	Experimental IR bands ^c / cm ^{−1}
 6 [−]	1949 ^d 1873 ^d 1868 ^d	1948 1875 (spectrum D)
 7 [−]	1908 1638 ^e	
 8 [−]	1882	1900 (spectrum E)
 9	1939	

^aR = SiMe₃. ^bDFT level of theory: B3LYP def2-TZVP(-f) (see computational details in the Experimental Section). ^cThe measurement is restricted to the range between 1500 and 2200 cm^{−1} (total absorption). ^dSee Table 1 and Scheme 5. ^eWeak intensity predicted. Concealment by the intense bicarbonate band at 1646 cm^{−1} is likely.

species already simulated for the assignment of spectrum B in Figure 6, further CO₂ adducts, metallacarboxylic acids, and bicarbonate complexes were taken into account as potential intermediates (in total 47 species; see Tables S5 and S6). With a single $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ stretch at 1908 cm^{−1}, η^1 -O bicarbonate complex **7**[−] exhibits the best match to the experimental value (see Table 3). Furthermore, each of the metallacarboxylic acids **8**[−] and **9** exhibits only a single $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ stretch, albeit with much stronger deviations from the experimental value. Therefore, we tentatively assign the band at 1900 cm^{−1} to species **7**[−], taking into account **8**[−] and **9** as potential alternatives.

The absorbance–time profiles shown in Figure 7 provide the required information for identifying the roles of the observed species in the catalytic process. After decreasing during the first ~100 s, the $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ bands of **1b** remain steady at about a third of the initial intensity, which indicates that **1b** is continuously regenerated and is therefore not only a catalyst precursor. Similarly, the emerging $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ band of **7**[−] (spectrum E) reaches a steady value after the same time, thereby suggesting a role as a resting-state catalytic intermediate which might be part of the

Scheme 8. Proposed Mechanistic Pathways for the Electrocatalytic Reduction of CO₂ Using Catalyst **1b** along with the Computed Free Reaction Energies^a



^aThe ΔG and ΔG[‡] values for pathway 2 have been taken from ref 17. For the calculation of the free reaction energies, an electrode potential of -1.65 V vs NHE and H₂CO₃ as proton source were assumed.

catalytic cycle or be involved in off-cycle pathways. In contrast, the bands associated with **6⁻** are continuously increasing over the course of the experiment, which shows that the formation of a stable Fe hydride species constitutes the catalyst deactivation pathway. The absence of species **3²⁻** which was observed in the SEC experiments under an Ar atmosphere suggests that the dimer may represent the active species of the catalytic cycle. Evidence for this assumption was found by CV of a solution of **3²⁻** under CO₂ (see Figure S10). Similar to the case for **1b**, **3²⁻** exhibits a pronounced catalytic wave at -1.9 V vs NHE, whereby the prepeak at -1.4 V (step E¹C¹, corresponding to the reduction and decarbonylation of **1b**) is diminished. The roles of species **1b**, **3²⁻**, **6⁻**, and **7⁻** described above were confirmed by a control experiment, where **1b** was reduced with 2 equiv of KC₈ under Ar (see Figure S18), resulting in a mixture containing both **3²⁻** and **6⁻**. Upon saturation of this solution with CO₂, **3²⁻** underwent heterolytic Fe-Fe bond cleavage, resulting in species **1b** and **7⁻**. As expected, **6⁻** did not react with CO₂, confirming the role of **6⁻** as a product of the deactivation pathway.

Mechanistic Proposal. On the basis of the CV studies, the IR SEC experiments, DFT calculations, and the control experiments described above, we propose the catalytic mechanism shown in Scheme 8. The observation of **3²⁻** and **5** under Ar via IR SEC (and the absence of the corresponding $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ bands under CO₂) suggest that these species are intermediates of the two coexisting pathways 1 and 2. Each cycle is initiated by one-electron reduction and decarbonylation of **1b** leading to the formation of **4⁻**, which can be stabilized by either dimerization (opening pathway 1) or protonation (opening pathway 2).

In our previous paper we have described a quantum chemical study of pathway 2, where the energy profiles of different sequential orders of the elemental steps were compared to each other (readers with interest in the details are referred to ref 17). Therein we have identified a cooperative interaction between the Fe center and the cyclopentadienone ligand as the key both to an efficient binding between catalyst and CO₂ and to facile cleavage of the C-O bond (intermediate **9** in Scheme 8).

Following pathway 1, the dimer **3²⁻** reacts with two molecules of CO₂ and a proton, resulting in heterolytic cleavage of the Fe-Fe bond and concomitant formation of CO and **1b**, as well as intermediate **7⁻**. The last species is a 2e⁻ intermediate which seems to be stabilized by the formation of a bicarbonate ligand. The formation of a stable and difficult-to-reduce bicarbonate complex **7⁻** provides a reasonable explanation for the negative shift of the peak potential of the catalytic wave (-1.9 V vs NHE) with respect to the initial reduction of **1b** (E¹ at -1.4 V vs NHE): the binding of HCO₃⁻ to the Fe center inhibits the catalytic process, making a further reduction at the more negative potential necessary in order to close the catalytic cycle (reduction and dehydration of **7⁻** leads to species **4⁻** and thereby eventually to **3²⁻**). A similar shift of the catalytic wave caused by the coordination of HCO₃⁻ to a catalytic intermediate was recently reported by Hartl et al. for the case of a Mn diimine catalyst.⁴⁵ Since the metallocarboxylic acid **8⁻** can be considered as a potential intermediate in lieu of **7⁻** (compare Table 3), a version of pathway 2 which has been adapted accordingly is shown in the Supporting Information.

Since according to the IR SEC results **3²⁻** (and not **5**) is predominantly formed, we assume that the dimerization of **4⁻**

is faster than the protonation step and that pathway 1 is therefore the predominant one. However, the share of pathway 2 in the overall conversion of CO₂ may rise with increasing proton availability due to the continuous formation of water in the course of electrolysis.

CONCLUSION

While our previous work showed that the iron cyclopentadienone family represents an attractive catalyst platform for the electrochemical CO₂ to CO conversion,¹⁷ the present work provides new insights into the (redox) chemistry of this class of complexes in both the absence and presence of CO₂. Using a combination of CV, IR SEC, nonelectrochemical control experiments, and DFT calculations, we were able to identify two coexisting pathways including the terminal proton source for the reduction process. Furthermore, a stable Fe hydride species was identified as the product of the deactivation pathway.

We believe that the new insights provide a better understanding of the electrocatalytic behavior of the iron cyclopentadienones and constitute the foundation for a structural optimization of the catalysts. The latter item is currently in the focus of our research.

EXPERIMENTAL SECTION

General Considerations. All reactions were carried out using Schlenk techniques under an atmosphere of dry argon. Solvents and reagents for the synthesis of complexes, controlled-potential electrolyses, and SEC experiments were dried and degassed prior to use by freeze–pump–thaw procedure (four times). CO₂ tanks (>99.998%) were purchased from Linde and used as received. Complex **1b** was prepared using known literature protocols.^{18,46} Reagents were used as received from commercial sources unless otherwise stated. Analyses of the headspace of the bulk electrolysis experiments were performed using a gas chromatograph equipped with a TCD detector (Agilent Technologies 6890N, carboxen 1000, external calibration). X-ray diffraction data were collected on a Bruker Kappa APEX II Duo diffractometer. The structure was solved by direct methods (SHELXS-97)⁴⁷ and refined by full-matrix least-squares procedures on *F*² (SHELXL-2014).⁴⁸ XP (Bruker AXS) was used for graphical representations. ESI-ITMS was carried out using a Thermo Fisher LTQ XL Orbitrap instrument at a spray temperature of 38 °C.

Cyclic Voltammetry. The experiments were carried out in a conventional three-electrode cell using a Parstat 4000 apparatus (Ametek). A glassy-carbon disk (diameter 1.6 mm) served as the working electrode and a platinum wire as the counter electrode. The glassy-carbon disk was polished using polishing alumina (0.05 μm) prior to each experiment. As reference a Ag/AgNO₃ electrode (silver wire in 0.1 M NBu₄BF₄/CH₃CN solution; *c*(AgNO₃) = 0.01 M; *E*₀ = −87 mV vs ferrocene redox couple)⁴⁹ was used, and this compartment was separated from the rest of the cell with a Vycor frit. Tetrabutylammonium perchlorate (0.1 M) was employed as supporting electrolyte in a dry CH₃CN solution. The electrolyte was purged with Ar or CO₂ for at least 5 min prior to recording. In order to account for the *iR* drop at high catalytic currents, positive feedback *iR* compensation was carried out in measurements under a CO₂ atmosphere. The resistance *R* (typically around 300 Ω) was determined by electrochemical impedance spectroscopy prior to each experiment.

FTIR Spectroscopy. IR spectra were recorded with a Vertex 80 Bruker spectrometer using a mercury–cadmium–telluride (MCT) detector. A global was employed as the source of radiation and a KBr crystal as a beam splitter. For monitoring of nonelectrochemical control experiments in solution, a transmission cell with CaF₂ windows (optical path length 50 μm) was used and the aperture adjusted to 1.5 mm. The resolution was adjusted to 1 cm^{−1} and the

mirror velocity to 20 kHz. A total of 128 scans was recorded for the background spectrum as well as for the sample spectrum.

FTIR SEC. For the spectroelectrochemical studies, the same spectrometer as described above was used, whereby the aperture was adjusted to 5 mm and the mirror velocity to 320 kHz. The resolution was 1 cm^{−1}. The mirror of the Michelson interferometer was embedded in an airstream, and a band-pass filter with a cutoff at $\tilde{\nu} \geq 3861$ cm^{−1} was applied in order to increase the sampling rate (rapid scan mode). For the background spectrum, 200 scans (8 scans for the sample spectrum) were recorded using a rapid scan technology. A spectroelectrochemical cell (external reflectance mode, CaF₂ window) based on the setup reported by Kubiak et al.²⁷ was used in conjunction with an Autolab PGSTAT 101 instrument (Metrohm). A glassy-carbon disk, a Pt wire, and a Ag wire were respectively used as working, counter, and quasi-reference electrodes. A PTFE spacer with a thickness of 100 μm was placed between the optical window and the working electrode. Analyte solutions with 1 mM **1b**/0.1 M tetrabutylammonium perchlorate (NBu₄ClO₄) in dry acetonitrile saturated with Ar or with CO₂ were prepared under Schlenk conditions. Prior to filling of the cell with the electrolyte solution, the setup was purged with argon or CO₂ for at least 5 min. Background spectra were recorded in each experiment. The experiments were initiated by recording a cyclic voltammogram in order to identify the peak potentials vs the quasi-reference electrode, followed by recording the IR spectra at constant potential.

Preparation of [K(18-crown-6)]₂3. Complex **1b** (20.9 mg, 0.05 mmol) was added to 5 mL of dry THF in a Schlenk flask under an Ar atmosphere. The solution was cooled to −35 °C, and KC₈ (13.5 mg, 2 equiv) was added together with 18-crown-6 (26.4 mg, 2 equiv). The resulting mixture was vigorously stirred and warmed to room temperature over 1 h. The reaction mixture was then filtered using a Schlenk frit and layered with 5 mL of dry pentane to obtain orange-red crystals of the dimer (5.2 mg, 3.75 μmol, 15%).

Controlled-Potential Electrolysis. Bulk electrolyses were carried out in a gastight H-type cell equipped with a fine-porosity glass frit as a separator (frit diameter 0.8 cm, pore size 10–16 μm/P16 according to ISO 479) and an additional inlet sealed with a stopcock and a septum for taking headspace samples. The cathodic compartment was fitted with a glassy-carbon plate as the working electrode and the same Ag/AgNO₃ reference electrode as described in the procedure for cyclic voltammetry. The potential of the reference was checked vs ferrocene in a separate cell prior to and after electrolysis and was generally found to be stable within a range of ±10 mV after 24–48 h. A platinum sheet served as the counter electrode in the cathodic compartment. The catholyte was based on 0.1 M NBu₄ClO₄ in dry CH₃CN and contained the catalyst. The anolyte was either 0.1 M NBu₄ClO₄/CH₃CN (standard conditions) or 0.25 M NBu₄OAc/CH₃CN (control experiments). The electrolysis was carried out as follows: under a CO₂ atmosphere, 5 mL of anolyte and 5 mL of catholyte were transferred simultaneously from Schlenk flasks to the corresponding cell compartment with syringes. After addition of the solutions, the cell was purged with CO₂ for 10 min. The cathode potential was held at *E* = −1.65 V vs NHE with stirring. Gas samples were taken using a gastight Hamilton syringe equipped with a PTFE Luer lock valve. The products were analyzed using a calibrated GC apparatus and Karl Fischer coulometry, respectively. Calculations of TONs for carbon monoxide were performed using its van der Waals volume (24.44323 mol/L) at 25 °C and 1.01325 bar.

DFT Calculations. All presented calculations have been conducted with the ORCA program package.^{50,51} If not stated otherwise, molecular geometries were optimized using the B3LYP functional together with the scalar relativistic recontraction of the def2-TZVP(-f) basis set.^{52–55} During these optimizations Coulomb and “exact” exchange integrals were approximated by the resolution of identity and “chain of spheres” approximations, respectively (RIJCOSX).^{56–60} For the former the def2-TZV/J auxiliary basis set was employed.⁶¹ Scalar-relativistic effects were taken into account by the zeroth order regular approximation (ZORA), while solvent effects were modeled by the conductor-like screening model (COSMO) configured for acetonitrile as solvent.^{62–65} Accurate numerical

integration was ensured by a dense integration grid (ORCA grid4). The nature of all optimized structures was verified by numerical Hessian calculations. Stable intermediates have a positive definite Hessian, while transition states exhibit a single negative Hessian eigenvalue. Thermochemical contributions to the free energy from translational, rotational, and vibrational degrees of freedom were estimated by the “particle in a box”, “rigid rotor”, and “harmonic oscillator” models with an assumed temperature of 298.5 K. The relaxed surface scan along the Fe–Fe bond distance of 3^{2-} employed the same methodological setup as the geometry optimizations, with the exception that the hybrid B3LYP functional was replaced with the pure density functional BP86.^{66,67} Accordingly, no “exact” exchange integrals had to be approximated.

IR frequencies corresponding to CO stretching and bending modes were calculated from harmonic frequencies that were extracted from the numerical Hessians (see above). As suggested in many places, a scaling factor was applied to achieve better numerical agreement with the experimental data.^{68,69} The factor of $f = 0.9816$ applied in the present case was determined from fitting the calculated harmonic frequencies of the well-characterized compound **1b** to the experimental data. Excellent numerical agreement between calculated and experimental IR frequencies for two additional well-characterized species shown in Table S3 underline the validity of the chosen approach.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00517.

Additional cyclic voltammograms, simulation data, solution FTIR spectra, and calculated IR frequencies (PDF)

Cartesian coordinates of optimized geometries (XYZ)

Accession Codes

CCDC 1851510 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail for M.B.: matthias.beller@catalysis.de.

*E-mail for R.L.: ralf.ludwig@uni-rostock.de.

*E-mail for M.R.: michael.roemelt@theochem.ruhr-uni-bochum.de.

*E-mail for R.F.: robert.francke@uni-rostock.de.

ORCID

Henrik Junge: 0000-0002-7603-1984

Matthias Beller: 0000-0001-5709-0965

Ralf Ludwig: 0000-0002-8549-071X

Robert Francke: 0000-0002-4998-1829

Author Contributions

*E.O. and A.F.R. contributed equally to this work.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

R.F. is grateful for a Liebig Fellowship (Fonds der Chemischen Industrie). Financial support by the German Research Foundation (DFG, Grant No. FR 3848/1-1), the Federal

Ministry of Education and Research of Germany, and the Ministry for Education, Science and Culture of Mecklenburg Western Pomerania is acknowledged. M.R. acknowledges funding by the Otto-Hahn award program of the Max-Planck society. We thank Peter Kumm for machining the spectroelectrochemical cell and other equipment. We appreciate the valuable support by Christopher Rüger and Prof. Ralf Zimmermann (Rostock University) regarding mass spectrometry.

■ REFERENCES

- (1) Aresta, M. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010.
- (2) Liu, Q.; Wu, L.; Jackstell, R.; Beller, M. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5933.
- (3) Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 631–675.
- (4) Rosas-Hernández, A.; Steinlechner, C.; Junge, H.; Beller, M. Photo- and Electrochemical Valorization of Carbon Dioxide Using Earth-Abundant Molecular Catalysts. *Top. Curr. Chem.* **2018**, *376*, 1–25.
- (5) *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*; Sullivan, B. P., Krist, K., Guard, H. E., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2012.
- (6) Francke, R.; Schille, B.; Roemelt, M. Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide-Methods, Mechanisms, and Catalysts. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4631–4701.
- (7) Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99.
- (8) Takeda, H.; Cometto, C.; Ishitani, O.; Robert, M. Electrons, Photons, Protons and Earth-Abundant Metal Complexes for Molecular Catalysis of CO₂ Reduction. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 70–88.
- (9) Elgrishi, N.; Chambers, M. B.; Wang, X.; Fontecave, M. Molecular polypyridine-based metal complexes as catalysts for the reduction of CO₂. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 761–796.
- (10) Rakowski Dubois, M.; Dubois, D. L. Development of Molecular Electrocatalysts for CO₂ Reduction and H₂ Production/Oxidation. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1974–1982.
- (11) Manbeck, G. F.; Fujita, E. A review of iron and cobalt porphyrins, phthalocyanines and related complexes for electrochemical and photochemical reduction of carbon dioxide. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, *19*, 45–64.
- (12) Mohamed, E. A.; Zahran, Z. N.; Naruta, Y. Efficient electrocatalytic CO₂ reduction with a molecular cofacial iron porphyrin dimer. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16900–16903.
- (13) Cometto, C.; Chen, L.; Lo, P.-K.; Guo, Z.; Lau, K.-C.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Fave, C.; Lau, T.-C.; Robert, M. Highly Selective Molecular Catalysts for the CO₂-to-CO Electrochemical Conversion at Very Low Overpotential. Contrasting Fe vs. Co Quaterpyridine Complexes upon Mechanistic Studies. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3411–3417.
- (14) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. Ultraefficient selective homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by an iron(0) porphyrin associated with a weak Brønsted acid cocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5015–5016.
- (15) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. A local proton source enhances CO₂ electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst. *Science* **2012**, *338*, 90–94.
- (16) Azcarate, I.; Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Through-Space Charge Interaction Substituent Effects in Molecular Catalysis Leading to the Design of the Most Efficient Catalyst of CO₂-to-CO Electrochemical Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16639–16644.
- (17) Rosas-Hernández, A.; Junge, H.; Beller, M.; Roemelt, M.; Francke, R. Cyclopentadienone iron complexes as efficient and

selective catalysts for the electroreduction of CO₂ to CO. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 459–465.

(18) Knölker, H.-J.; Baum, E.; Goesmann, H.; Klaus, R. Demetalation of Tricarbonyl(cyclopentadienone)iron Complexes Initiated by a Ligand Exchange Reaction with NaOH—X-Ray Analysis of a Complex with Nearly Square-Planar Coordinated Sodium. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2064–2066.

(19) Knölker, H.-J.; Heber, J. Transition Metal-Diene Complexes in Organic Synthesis, Part 18. Iron-Mediated [2 + 2+1] Cycloadditions of Dienes and Carbon Monoxide: Selective Demetalation Reactions. *Synlett* **1993**, *1993*, 924–926.

(20) Knölker, H.-J.; Heber, J.; Mahler, C. H. Transition Metal-Diene Complexes in Organic Synthesis, Part 14. Regioselective Iron-Mediated [2+2+1] Cycloadditions of Alkynes and Carbon Monoxide: Synthesis of Substituted Cyclopentadienones. *Synlett* **1992**, 1002–1004.

(21) Bauer, I.; Knölker, H.-J. Iron catalysis in organic synthesis. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170–3387.

(22) Sun, Y.-Y.; Wang, H.; Chen, N.-Y.; Lennox, A. J. J.; Friedrich, A.; Xia, L.-M.; Lochbrunner, S.; Junge, H.; Beller, M.; Zhou, S.; et al. Efficient Photocatalytic Water Reduction Using In Situ Generated Knölker's Iron Complexes. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2340–2344.

(23) Rosas-Hernández, A.; Alsabeh, P. G.; Barsch, E.; Junge, H.; Ludwig, R.; Beller, M. Highly active and selective photochemical reduction of CO₂ to CO using molecular-defined cyclopentadienone iron complexes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8393–8396.

(24) Brown, T. J.; Cumbes, M.; Diorazio, L. J.; Clarkson, G. J.; Wills, M. Use of (Cyclopentadienone)iron Tricarbonyl Complexes for C-N Bond Formation Reactions between Amines and Alcohols. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10489–10503.

(25) Del Grosso, A.; Chamberlain, A. E.; Clarkson, G. J.; Wills, M. Synthesis and applications to catalysis of novel cyclopentadienone iron tricarbonyl complexes. *Dalton Trans* **2018**, *47*, 1451–1470.

(26) We have selected catalyst **1b** as the second-best catalyst of the series due to its relatively low molecular weight in order to minimize the computational costs for the DFT studies.

(27) Zavarine, I. S.; Kubiak, C. P. A versatile variable temperature thin layer reflectance spectroelectrochemical cell. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *495*, 106–109.

(28) Neymeyr, K.; Sawall, M.; Hess, D. Pure component spectral recovery and constrained matrix factorizations: Concepts and applications. *J. Chemom.* **2010**, *13*, 67–74.

(29) The reduction was also carried out in acetonitrile. While the IR spectrum of this solution shows the same signals as the THF solution, we were not able to crystallize **3b**²⁻ from acetonitrile.

(30) Cheah, M. H.; Borg, S. J.; Best, S. P. Steps along the path to dihydrogen activation at Fe-Fe hydrogenase structural models: Dependence of the core geometry on electrocatalytic proton reduction. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1741–1750.

(31) The presented value originates from calculations for two identical but infinitely separated molecules of **4**⁻. Consequently, the Gibbs free energy includes enthalpic and entropic contributions from six translational degrees of freedom, with the entropic part being dominant. However, this scenario represents only a limiting case, since reactants in solution can enter a series of pre-equilibria with progressively increasing interactions between the two molecules (see ref 32). Eventually, this leads to the limit of one inseparable entity with only three translational degrees of freedom. According to our calculations, the complete neglect of the translational entropy of one monomer would lead to $\Delta G(2 \text{ } 4^-/3^{2-}) = -15.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. The true Gibbs free energy lies, of course, between these two limiting values.

(32) Song, J.; Klein, E. L.; Neese, F.; Ye, S. The mechanism of homogeneous CO₂ reduction by Ni(cyclam): product selectivity, concerted proton-electron transfer and C-O bond cleavage. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7500–7507.

(33) The oxidation of acetonitrile solutions containing perchlorate salts on Pt electrodes is a process which liberates one proton per consumed electron; see: Krtil, P.; Kavan, L.; Novák, P. Oxidation of

Acetonitrile-Based Electrolyte Solutions at High Potentials. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3390.

(34) We note that the absolute ΔG values of the reactions $4^- \rightarrow 5$ and $4^- \rightarrow 6$ are associated with an uncertainty regarding the proton source. For instance, assuming H₃O⁺ (HClO₄) as the proton source would lead to $\Delta G(4^-/5) = -48.8$ (–41.2) kcal mol⁻¹ and $\Delta G(4^-/6) = -31.4$ (–23.9) kcal mol⁻¹, respectively.

(35) Bolinger, C. M.; Story, N.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by 2,2'-bipyridine complexes of rhodium and iridium. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4582–4587.

(36) The pK_a value for the CH₃CN/CH₂CN⁻ couple has been reported to be 25; see: Becker, H. G. O.; Beckert, R. *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 24th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2015.

(37) For more information see: <https://www.gamry.com/digielch-electrochemical-simulation-software/>.

(38) Rudolph, M. Digital simulations on unequally spaced grids: Part 2. Using the box method by discretisation on a transformed equally spaced grid. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *543*, 23–39.

(39) Rudolph, M. Digital simulations on unequally spaced grids. Part 3. Attaining exponential convergence for the discretisation error of the flux as a new strategy in digital simulations of electrochemical experiments. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *571*, 289–307.

(40) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins: Synergistic Effect of Weak Brønsted Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1769–1776.

(41) The IR SEC experiment was carried out at the onset potential of the catalytic wave. This potential was determined prior to the experiment by a CV scan.

(42) Garand, E.; Wende, T.; Goebbert, D. J.; Bergmann, R.; Meijer, G.; Neumark, D. M.; Asmis, K. R. Infrared spectroscopy of hydrated bicarbonate anion clusters: HCO₃⁻(H₂O)_{1–10}. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 849–856.

(43) Blaine, C. A.; Ellis, J. E.; Mann, K. R. Electrochemistry and Infrared Spectroelectrochemistry of the Substituted Phosphine Complexes, XTa(CO)₄(dppe) (X = I, Br) and XM(CO)₂(dppe)₂ (X = H, I, Br, Cl; M = Nb, Ta). *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1552–1561.

(44) Lopez-Castillo, Z. K.; Aki, S. N. V. K.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F. Enhanced Solubility of Oxygen and Carbon Monoxide in CO₂-Expanded Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5351–5360.

(45) Spall, S. J. P.; Keane, T.; Tory, J.; Cocker, D. C.; Adams, H.; Fowler, H.; Meijer, A. J. H. M.; Hartl, F.; Weinstein, J. A. Manganese Tricarbonyl Complexes with Asymmetric 2-Iminopyridine Ligands: Toward Decoupling Steric and Electronic Factors in Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12568–12582.

(46) Moulin, S.; Dentel, H.; Pagnoux-Ozhelyeva, A.; Gaillard, S.; Poater, A.; Cavallo, L.; Lohier, J.-F.; Renaud, J.-L. Bifunctional (cyclopentadienone)iron-tricarbonyl complexes: Synthesis, computational studies and application in reductive amination. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17881–17890.

(47) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.

(48) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.

(49) Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25 °C. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.

(50) Neese, F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.

(51) Neese, F. Software update: The ORCA program system, version 4.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.

(52) Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.

(53) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn:

Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

(54) Pantazis, D. A.; Chen, X.-Y.; Landis, C. R.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908–919.

(55) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

(56) Dunlap, B. I.; Connolly, J. W. D.; Sabin, J. R. On some approximations in applications of $X\alpha$ theory. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3396.

(57) Vahtras, O.; Almlöf, J.; Feyereisen, M. W. Integral approximations for LCAO-SCF calculations. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514–518.

(58) Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange. *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.

(59) Izsák, R.; Neese, F.; Klopper, W. Robust fitting techniques in the chain of spheres approximation to the Fock exchange: The role of the complementary space. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 094111.

(60) Neese, F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1740–1747.

(61) Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.

(62) Heully, J. L.; Lindgren, I.; Lindroth, E.; Lundqvist, S.; Martensson-Pendrill, A. M. Diagonalisation of the Dirac Hamiltonian as a basis for a relativistic many-body procedure. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1986**, *19*, 2799–2815.

(63) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.

(64) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, *2*, 799–805.

(65) van Wüllen, C. Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: Method, application to coinage metal diatomics, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 392–399.

(66) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.

(67) Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822–8824.

(68) Scott, A. P.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502–16513.

(69) Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683–11700.

Publikation 3

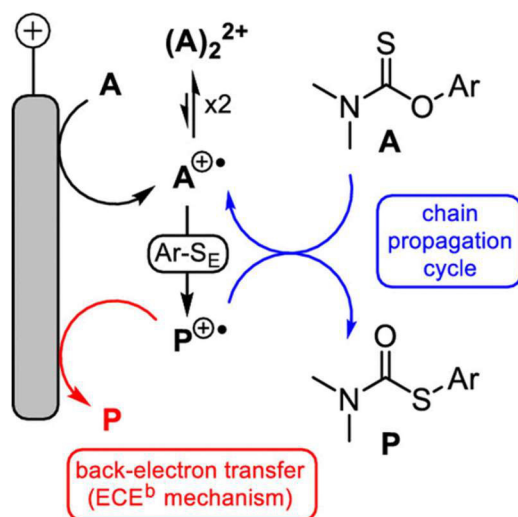
J. Org. Chem. **2020**, *85*, 8029–8044. (Full Paper, Hauptautorschaft)

DOI: 10.1021/acs.joc.0c00831

Electrochemically Catalyzed Newman–Kwart Rearrangement: Mechanism, Structure–Reactivity Relationship, and Parallels to Photoredox Catalysis

A. F. Roesel (50%), M. Ugandi (12.5%), N. T. T. Huyen (12.5%), M. Májek (10%), T. Broese (5%), M. Roemelt (5%), R. Francke (5%)

Abstract: The facilitation of redox-neutral reactions by electrochemical injection of holes and electrons, also known as “electrochemical catalysis”, is a little explored approach that has the potential to expand the scope of electrosynthesis immensely. To systematically improve existing protocols and to pave the way toward new developments, a better understanding of the underlying principles is crucial. In this context, we have studied the Newman–Kwart rearrangement of O-arylthiocarbamates to the corresponding S-aryl derivatives, the key step in the synthesis of thiophenols from the corresponding phenols. This transformation is a particularly useful example because the conventional method requires temperatures up to 300 °C, whereas electrochemical catalysis facilitates the reaction at room temperature. A combined experimental–quantum chemical approach revealed several reaction channels and rendered an explanation for the relationship between the structure and reactivity. Furthermore, it is shown how rapid cyclic voltammetry measurements can serve as a tool to predict the feasibility for specific substrates. The study also revealed distinct parallels to photoredox-catalyzed reactions, in which back-electron transfer and chain propagation are competing pathways.



Eigenanteil der Arbeit (50%): Ein Großteil der elektrochemischen Experimente und die Simulation der Cyclovoltammetrischen Daten wurden von mir durchgeführt. Ferner habe ich die Cyclovoltammetrischen Studien von **N. T. T. Huyen** anteilhaft betreut.

Die quantenchemischen Rechnungen wurden von **M. Ugandi** (12.5%) und **M. Roemelt** (5%) ausgeführt. **N. T. T. Huyen** (12.5%) hat den Hauptteil der Cyclovoltammetrischen Messungen bewerkstelligt. **M. Májek** (10%) und **T. Broese** (5%) haben einen Teil der Elektrolysen übernommen. **R. Francke** (5%) hat die elektrochemischen Experimente betreut, die in der Publikation aufgestellten Vergleiche zu ähnlichen Systemen herausgearbeitet und das Manuskript zusammen mit **M. Roemelt** verfasst.

Electrochemically Catalyzed Newman–Kwart Rearrangement: Mechanism, Structure–Reactivity Relationship, and Parallels to Photoredox Catalysis

Arend F. Roesel, Mihkel Ugandi, Nguyen Thi Thu Huyen, Michal Májek, Timo Broese, Michael Roemelt,* and Robert Francke*

Cite This: *J. Org. Chem.* 2020, 85, 8029–8044

Read Online

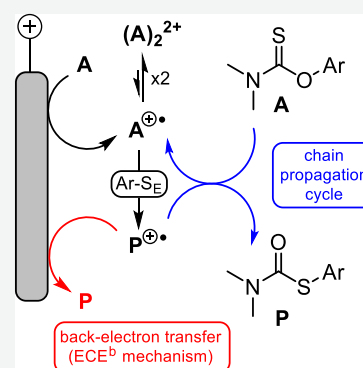
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The facilitation of redox-neutral reactions by electrochemical injection of holes and electrons, also known as “electrochemical catalysis”, is a little explored approach that has the potential to expand the scope of electrosynthesis immensely. To systematically improve existing protocols and to pave the way toward new developments, a better understanding of the underlying principles is crucial. In this context, we have studied the Newman–Kwart rearrangement of *O*-arylthiocarbamates to the corresponding *S*-aryl derivatives, the key step in the synthesis of thiophenols from the corresponding phenols. This transformation is a particularly useful example because the conventional method requires temperatures up to 300 °C, whereas electrochemical catalysis facilitates the reaction at room temperature. A combined experimental–quantum chemical approach revealed several reaction channels and rendered an explanation for the relationship between the structure and reactivity. Furthermore, it is shown how rapid cyclic voltammetry measurements can serve as a tool to predict the feasibility for specific substrates. The study also revealed distinct parallels to photoredox-catalyzed reactions, in which back-electron transfer and chain propagation are competing pathways.



INTRODUCTION

The vast majority of the electro-organic conversions reported in the literature are redox reactions which involve either the transformation of functional groups or the formation (and cleavage, respectively) of chemical bonds.^{1–7} As a consequence, at least stoichiometric amounts of electric charge are required to achieve a full conversion. Very few reported examples, however, show that substoichiometric amounts can be used to facilitate overall redox-neutral chemical reactions.⁸ This scenario is denoted as “electrochemical catalysis” and is triggered by the electrochemical generation of an ionic or radical ionic species.^{8,9} After a coupled chemical step, the reaction sequence is either terminated by a backward electron exchange with the electrode (ECE^b mechanism) or a chain process is initiated in the bulk solution. Under these conditions, substoichiometric charge quantities are sufficient for a full conversion, and conceptually, the injected electrons and holes can be regarded as catalysts. The feasibility of this approach for electrolysis on a preparative scale has been demonstrated several times in the past, for example, with hole-induced cycloadditions^{10–13} and molecular rearrangements,^{14,15} as well as with electron-catalyzed *S*_{RN1} reactions.^{16,17}

The utility of the concept is particularly well illustrated by the Newman–Kwart rearrangement (NKR) of *O*-aryl thiocarbamates **2** to the corresponding *S*-aryl compounds **3**, which

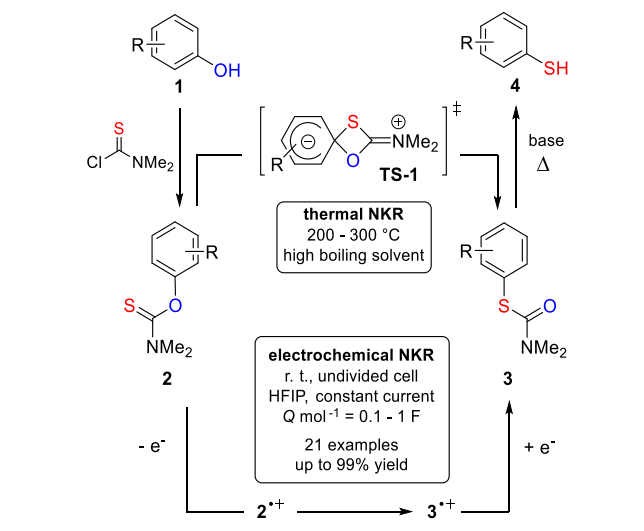
represents the key step in the synthesis of thiophenols **4** from phenols **1** (see Scheme 1).¹⁸ Traditionally, the NKR is carried out at temperatures between 200 and 300 °C,¹⁹ which has been rationalized by the rearrangement following an intramolecular ArS_N mechanism passing through the strained spirocyclic structure TS-1.²⁰ In recent decades, nonelectrochemical approaches toward enabling a transformation under milder conditions have been developed. These advancements include improved heat transfer by microwave irradiation^{21–23} as well as decreasing the required temperature by using stoichiometric amounts of BF₃·OEt₂²⁴ or catalytic amounts of [Pd(*t*Bu₃P)₂].²⁵ More recently, it was shown that the *O,S*-rearrangement can be achieved at room temperature by irradiation with blue light in the presence of a pyrylium-based photoredox catalyst²⁶ or by treatment with chemical oxidants.^{27,28} Electrochemical catalysis, however, allows for additive-free reaction at room temperature, which was

Received: April 3, 2020

Published: May 27, 2020



Scheme 1. Synthesis of Thiophenols **4** from Phenols **1** via the Thermal and the Electrochemical NKR Route, Respectively



demonstrated by a synthetic study carried out in our laboratory (Scheme 1, bottom).¹⁵

The electrochemical method (electrochemical NKR, ENKR) is characterized by a simple setup (galvanostatic conditions, undivided cell, carbon anode), good scalability, short reaction times, and good to excellent yields in compounds of type **3**. However, for the batch process, NBu_4ClO_4 was used as a supporting electrolyte, and we have shown that the use of a microflow cell allows for salt-free electrolysis on the gram-scale, rendering the products in quantitative yield and analytical purity after recovery of the solvent without further purification. It is noteworthy that the use of 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP) as the solvent is crucial because other solvents either decrease the yields or completely inhibit the rearrangement.

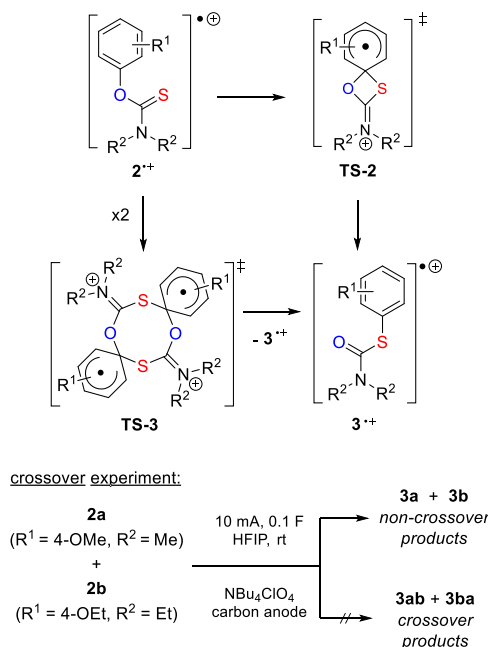
In contrast to the thermal NKR, where electron-deficient aromatics react faster than electron-rich ones,²⁹ we found that the room-temperature ENKR exhibits an inverted reactivity trend. On the basis of this observation and in agreement with the abovementioned examples where the NKR was induced by nonelectrochemical oxidation,^{26–28} we have proposed the mechanistic rationale shown in Scheme 1.¹⁵ The sequence is initiated by the anodic generation of $2^{+\bullet}$, followed by rearrangement to $3^{+\bullet}$ and reduction either by the anode (ECE^b) or by **2** (chain process).

Although electrocatalysis (which is generally understood as the facilitation of the heterogeneous electron exchange via a chemical interaction between the substrate and an electrocatalyst) is well understood,^{30–34} only few detailed studies of electrochemically catalyzed reactions are available.³⁵ Because electrochemical catalysis has the potential to massively expand the scope of electrosynthesis, we believe that a better mechanistic understanding including the knowledge about preconditions and typical bottlenecks is the key to the successful development of similar transformations in the future. We have therefore carried out a detailed study of the ENKR using both experimental and quantum chemical methods, the results of which are presented herein.

RESULTS AND DISCUSSION

Molecularity of the Electrochemical NKR. We started our study with an investigation of the molecularity of the rearrangement. In principle, mono- and bimolecular pathways are conceivable (see Scheme 2). The monomolecular pathway

Scheme 2. Possible Pathways for the Rearrangement $2^{+\bullet} \rightarrow 3^{+\bullet}$



proceeds via spirocyclic intermediate **TS-2** as previously proposed for the photoredox-catalytic NKR.²⁶ Analogously, the ENKR is initiated by the oxidation of **2**. However, the heterogeneous electron transfer leads to a local accumulation of $2a^{+\bullet}$ close to the electrode surface, whereas the concentration of the reactive intermediate is spatially independent when a homogeneous oxidant is used. Therefore, we have also taken into account a bimolecular pathway, which passes through eight-membered **TS-3**.³⁶ A bimolecular process via a charge-neutral **TS-3**-type transition state has initially been proposed for the thermal (microwave-assisted) NKR at high concentrations,³⁷ which was later conclusively disproven.³⁸

To investigate whether the rearrangement proceeds in an intra- or in an intermolecular fashion, we have carried out a crossover experiment between the 4-methoxy-*N,N*-dimethyl-substituted species **2a** and its 4-ethoxy-*N,N*-diethyl derivative **2b** under standard electrolysis conditions. After passing 0.1 F with respect to **2a** and **2b**, full conversion into **3a** and **3b** was achieved, whereas no crossover products were observed (for more details see the Supporting Information). It can therefore be concluded that under standard electrolysis conditions, the rearrangement proceeds via the intramolecular pathway.

Voltammetric Analysis. With the goal to collect mechanistic proof and to devise a diagnostic criterion for the feasibility of the ENKR for specific substrates, we carried out cyclic voltammetry (CV) with initially three representatives of the *O*-arylthiocarbamates in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{HFIP}$. Two of these examples, **2a** ($R = 4\text{-OMe}$) and **2e** ($R = 4\text{-NHAc}$), belong to the group of ENKR-susceptible compounds, while **2t** ($R = 4\text{-F}$) does not rearrange under standard electrolysis conditions.¹⁵ In Figure 1, the CVs of **2** (solid line) are depicted

along with the CVs of the corresponding S-aryl derivatives **3** (dashed line).

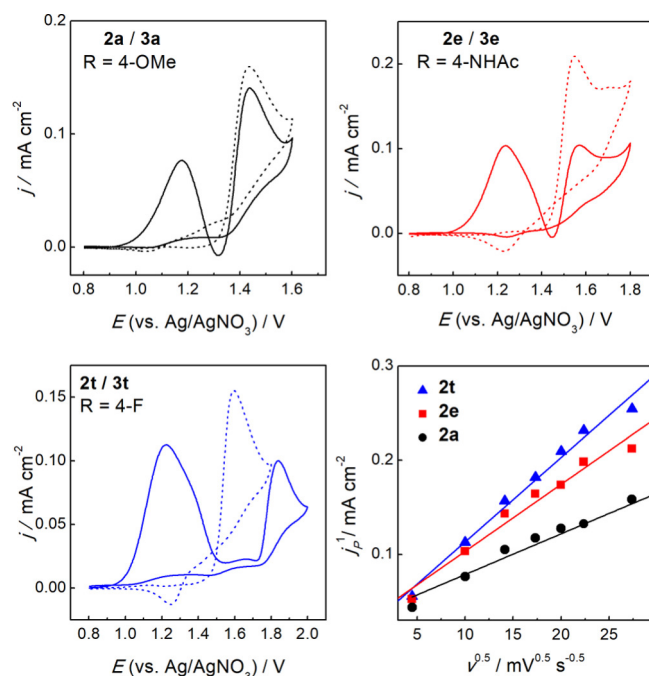
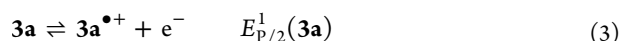
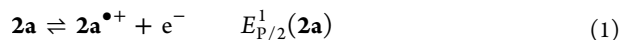


Figure 1. Top and bottom left: Background-corrected voltammetric responses of three *O*-arylthiocarbamates **2** (solid lines) and their S-aryl derivatives **3** (dashed lines) in 0.1 M NBu₄BF₄/HFIP [$v = 100$ mV s⁻¹, $c(2) = c(3) = 1$ mM, working electrode: glassy carbon]. Bottom right: Plot of the peak current densities (j_p^1) vs $v^{1/2}$.

The scan of the positive potential regime of the 4-methoxy substituted compound **2a** at $v = 100$ mV s⁻¹ exhibits two irreversible signals with peak potentials at $E_p^1(2a) = 1.18$ V and $E_p^2(2a) = 1.44$ V (top left, solid black line). While the shape of the second signal resembles the one of a typical EC process,³⁹ the first signal appears rather unusual. An uncommon feature is that the peak current density of the first signal $j_p^1(2a)$ is relatively low compared to the one of the second $j_p^2(2a)$. Furthermore, after passing through $E_p^1(2a)$, the profile does not converge against the diffusion-limited current but decreases continuously until reaching a negative “dip” at approximately 1.32 V. Before discussing the origin of the unusual behavior, it is useful to assign the individual features to the associated electrochemical processes. For this assignment, a comparison with the CV of the corresponding S-arylthiocarbamate **3a** is helpful (dashed black line), which exhibits only a single feature at $E_p^1(3a) = 1.44$ V in the scanned potential regime. Because the second anodic peak in the CV of **2a** appears at exactly this potential in a similar shape, a mechanism that explains the voltammetric behavior can be derived (eqs 1–4).



Thus, oxidation at $E_p^1(2a)$ leads to the formation of $2a^{\bullet+}$, which spontaneously rearranges to $3a^{\bullet+}$, followed by reduction to **3a** either via backward electron transfer (BET) from the electrode

or via a chain process. Then, upon reaching $E_p^2(2a)$, in situ formed **3a** is reoxidized to $3a^{\bullet+}$. The digital simulation of the anodic scan confirms that an explanation of the signature profile is possible based on the proposed kinetic model (Figure 2, bottom, for more details regarding parameters and v -

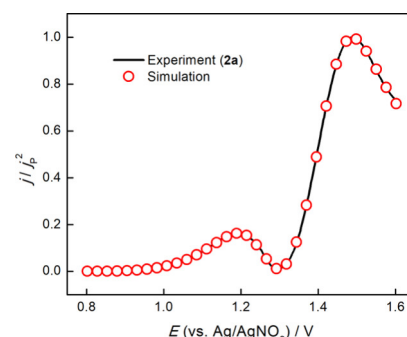


Figure 2. Digital simulation (red circles) of the normalized current profile (solid line) using eqs 1–4 ($v = 400$ mV s⁻¹, 5 mM **5a**). The simulations were carried out using the DigiElch package.⁴⁰

dependency see the Supporting Information). For an accurate fitting to the full CV, an extended model is required, which will be discussed later.

Because the peak associated with the reoxidation is similarly pronounced as the anodic peak in the CV of **3a**, it can be assumed that upon passing through $E_p^2(2a)$, most of the *O*-arylthiocarbamate molecules near the electrode are already rearranged to the corresponding S-aryl derivative. The fact that $j_p^1(2a)$ is much smaller than $j_p^2(2a)$ can indicate both that a part of the oxidative current is quenched by simultaneous BET and that the concentration of redox-active **2a** in the vicinity of the electrode is diminished by a radical chain process migrating from the electrode surface into the solution (vide infra).

With two irreversible signals at $E_p^1(2e) = 1.24$ V and $E_p^2(2e) = 1.57$ V, respectively, the anodic scan of the 4-acetamido substituted thiocarbamate **2e** exhibits similar characteristics (Figure 1, top right). Again, $E_p^2(2e)$ matches the peak potential of the corresponding S-aryl ($E_p^1(3e) = 1.55$ V). In contrast to **2a**, however, the ratio between $j_p^1(2e)$ and $j_p^2(2e)$ is approximately 1, while $j_p^2(2e)$ reaches only about 50% of $j_p^1(3e)$. From the latter observation, it can be concluded that the *O*-aryl compounds are only partially converted upon reaching $E_p^2(2e)$ and consequently that the rate of the step $2e^{\bullet+} \rightarrow 3e^{\bullet+}$ must be significantly smaller than that for $2a^{\bullet+} \rightarrow 3a^{\bullet+}$.

Compared to **2a** and **2e**, the behavior of **2t** is fundamentally different (Figure 1, bottom left). While the anodic scan again exhibits two features with $E_p^1(2t) = 1.22$ V and $E_p^2(2t) = 1.84$ V, the second peak potential does not match the peak potential of the S-aryl derivative ($E_p^1(3t) = 1.60$ V). From this mismatch, it can be concluded that anodically generated $2t^{\bullet+}$ does not rearrange to $3t^{\bullet+}$. These results are in agreement with the outcome of the preparative-scale electrolysis of **2t**, where the formation of **3t** was not observed.¹⁵ The irreversibility of the peak at 1.22 V indicates that another chemical step is coupled to the initial electron transfer.⁴¹ Thus, $j_p^2(2t)$ must originate from the oxidation of another intermediate than $2t^{\bullet+}$ or **3t**. A plausible explanation is that oxidation at $E_p^1(2t)$ leads to desulfurization and thus to the formation of the carbamate (**5t**), which would be oxidized at 1.84 V. To probe this possibility, we have carried out CV with an authentic sample of **5t**. Because $E_p^1(5t)$ amounts to 2.04 V, the occurrence of

Table 1. Peak Potentials (E_p) and Half-Wave Potentials ($E_{p/2}$) Extracted from the CVs of 2 and 3

O-Arylthiocarbamate	$E_p(2)$ [V]	$E_p(2)$ [V]	$E_{p/2}(2)$ [V]	$E_{p/2}(2)$ [V]	S-Arylthiocarbamate (isolated yield) ^a	$E_p(3)$ [V]	$E_{p/2}(3)$ [V]
2a ($R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{Me}$)	1.18	1.44	1.09	1.38	3a (95%, >99% ^b)	1.44	1.37
2b ($R^1 = \text{OEt}, R^2 = \text{Et}$)	1.15	1.39	1.07	1.33	3b (91%)	1.40	1.33
2ab ($R^1 = \text{OEt}, R^2 = \text{Me}$)	1.18	1.42	1.09	1.36	3ab (80%)	1.39	1.33
2c ($R^1 = \text{OBu}, R^2 = \text{Me}$)	1.18	1.41	1.09	1.35	3c (90%)	1.40	1.34
2d ($R^1 = \text{SMe}, R^2 = \text{Me}$)	1.10	1.30	1.04	1.24	3d (85%)	1.29	1.24
2e ($R^1 = \text{NHAc}, R^2 = \text{Me}$)	1.24	1.57	1.14	1.50	3e (71%)	1.55	1.49
2f ($R^1 = \text{NHBoc}, R^2 = \text{Me}$)	1.22	1.48	1.11	1.41	3f (68%)	1.46	1.40
2g ($R^1 = \text{OPh}, R^2 = \text{Me}$)	1.17	1.50	1.08	1.44	3g (78%)	1.50	1.44
Susceptible to ENKR at r.t.							
	1.21	1.54	1.11	1.48		1.54	1.48
	1.21	1.49	1.08	1.44		1.48	1.43
2j ($R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}$)	1.11	1.45	0.98	1.39	3j (90%)	1.44	1.37
2k ($R^1 = \text{H}, R^2 = \text{F}$)	1.21	1.61	1.12	1.54	3k (70%)	1.58	1.53
2l ($R^1 = \text{allyl}, R^2 = \text{H}$)	1.20	1.45	1.11	1.41	3l (54%)	1.47	1.40
2m ($R^1 = \text{vinyl}, R^2 = \text{H}$)	1.21	1.40	1.11	1.35	3m (40%)	1.39	1.32
	1.20	1.55	1.09	1.50		1.55	1.49
	1.20	— ^f	1.12 ^g	1.46 ^g		1.52	1.44
	1.21	1.59	1.21	1.53		1.62	1.54
2p ^c ($R = \text{NMe}_2$)					3p ^c (35%, 77% ^d)		
2q ^e ($R = \text{Me}$)	1.21	1.66	1.13	1.60	3q ^e (70%)	1.64	1.58
ENKR only at 58 °C							
	1.23	1.64	1.14	1.59		1.62	1.55
2r ^e					3r ^e (45%)		
No reactivity at 58 °C							
	1.24	1.92	1.14	1.87		1.78	1.71
2s ($R = \text{H}$)					3s (n. d.)		
2t ($R = \text{F}$)	1.22	1.84	1.10	1.78	3t (n. d.)	1.60	1.53
2u ($R = \text{NO}_2$)	— ^f	— ^h	1.53 ^g	— ^h	3u (n. d.)	2.12	2.03
2v ($R = \text{Cl}$)	1.21	1.82	1.09	1.75	3v (n. d.)	1.80	1.74
2w ($R = \text{COOMe}$)	1.27	— ^h	1.14	— ^h	3w (n. d.)	2.03	1.96
2x ($R = \text{CF}_3$)	1.33	— ^h	1.14	— ^h	3x (n. d.)	2.05	1.97

^aYields of the batch processes taken from ref 15. ^bIsolated yield under optimized flow conditions. ^cIn addition to the shown values, the CV of **2p** exhibits a reversible signal centered around 0.78 V. ^dYield of a controlled potential electrolysis determined via GC using an internal standard (see Table 4). ^eRearrangement only under reflux conditions (bp HFIP: 58 °C). ^fNo clear resolution of the signal. ^g $E_{p/2}$ was estimated using differential pulse voltammetry (see the Supporting Information). ^hNo occurrence of a second signal in the scanned potential regime.

carbamate **5t** in the anodic scan of **2t** can be excluded. The absence of a carbamate species was confirmed in the same way for the anodic scan of 4-Cl-substituted compound **2v** (the CVs of **5t** and **5v** are shown in the Supporting Information).

Because of the fact that the oxidation of **2t** cannot trigger ECE^b or chain processes, it is safe to assume that j_p^1 is merely diffusion-limited and exhibits Randles–Sevcik behavior,⁴² which is in agreement with the linear relationship to $v^{1/2}$ (Figure 1, bottom right). For **2a** and **2e**, the plot $j_p^1 \rightarrow v^{1/2}$ also exhibits linearity, albeit with a significantly smaller slope. The

smaller slopes indicate that the ECE^b and/or the chain process are additional j_p -limiting factors. The observed decrease of the slope in the order **2t** > **2e** > **2a** can thus be used for a qualitative assessment for the rate of the rearrangement step.

It is noteworthy that the CVs of **3a**, **3e**, and **3t** have an unusual crossing between the profile lines of the forward and the backward scan in common (1.3–1.5 V). This is a typical sign for the redox process leading to a product, which is easier to oxidize than the starting material. This feature will be discussed later in more detail.

To find out how other representatives of **2** and **3** behave under these conditions, we have carried out CV studies with a set of 25 differently substituted *O*-arylthiocarbamates in a $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{HFIP}$ electrolyte (see Table 1). Based on our previous synthetic study¹⁵ and several additional preparative-scale experiments (see the Supporting Information), these compounds can be divided into two groups: those that are susceptible to the ENKR (**2a–2r**, slow NKR of **2q** and **2r** at room temperature) and those that are nonreactive under standard electrolysis conditions (**2s–2x**). Interestingly, the diagnostic criteria described for **2a**, **2e**, and **2t** seem to be generalizable because all of the studied ENKR-susceptible compounds exhibit the same characteristics as **2a/3a** and **2e/3e**, while all of the nonreactive congeners follow the same trend as **2t/3t** (see the Supporting Information). CV can thus be considered as a straightforward and rapid tool to assess the feasibility of the ENKR for particular compounds **2**.

Further mechanistic information can be obtained upon variation of the concentration of **2** (see Figure 3). For **2a**, an

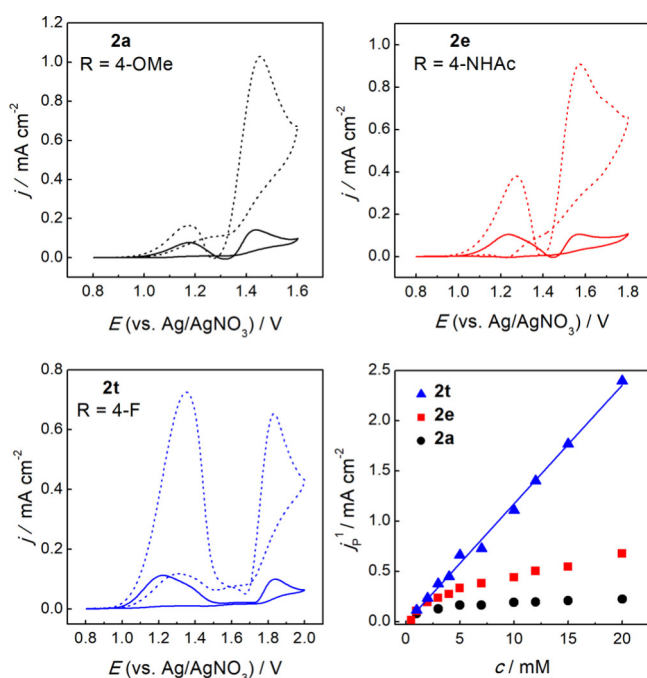


Figure 3. Influence of the concentration on the voltammetry of **2a**, **2e**, and **2t**. Top and bottom left: Background-corrected voltammetric responses at 1 mM **2** (solid lines) and 7 mM **2** (dashed lines) in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{HFIP}$ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Bottom right: Plot of the first peak current densities (j_p^1) vs c .

increase from 1 mM (top left, solid line) to 7 mM (dashed line) leads to only a moderate increase of $j_p^1(\mathbf{2a})$, whereas $j_p^2(\mathbf{2a})$ grows significantly. The decrease of the ratio between $j_p^1(\mathbf{2a})$ and $j_p^2(\mathbf{2a})$ clearly indicates a growing efficiency of the radical chain process, which leads to more depletion of **2a** close to the electrode surface while increasing the concentration of **3a**. The same c -dependent effect, albeit less pronounced, can also be observed for **2e**, which again reflects the smaller rate for $\mathbf{2e}^{\bullet+} \rightarrow \mathbf{3e}^{\bullet+}$ compared to $\mathbf{2a}^{\bullet+} \rightarrow \mathbf{3a}^{\bullet+}$. In contrast, $j_p^1(\mathbf{2t})$ increases linearly with c (as predicted by the Randles–Sevcik equation), which is in agreement with the absence of the radical chain process. From the dramatic effect of c and the minor influence of ν , it can be concluded that the radical chain mechanism plays the more important role for

sustaining the catalytic cycle compared to the ECE^b mechanism. The most obvious explanation for this is that the rearrangement $\mathbf{2}^{\bullet+} \rightarrow \mathbf{3}^{\bullet+}$ is slow enough for $\mathbf{2}^{\bullet+}$ to diffuse from the electrode surface into the solution, where the rearrangement can finally set the chain mechanism in motion.

A further important detail which becomes evident at high concentrations is the appearance of a shoulder between 1.1 and 1.4 V during the cathodic scans of **2a** and **2e**, which leads to an unusual crossing of the profiles. Such a line crossing was already observed in the CVs of **3a**, **3e**, and **3t** (vide supra) and further highlights the possibility that the oxidation of **3** leads to a product that is easier to oxidize than the *S*-aryl compound (for details see penultimate section). A similar effect is also observed with **2t**, although the cause must obviously be different.

To learn more about the relationship between the aryl substitution and the electrochemical behavior of compounds **2** and **3**, it is useful to relate the redox potentials to the electronic properties of the substituents. For this purpose, the first half-wave potentials $E_{p/2}^1$ of the *O*- and *S*-aryl compounds carrying only para substituents were plotted against the corresponding σ_p^+ parameters (see Figure 4).⁴³

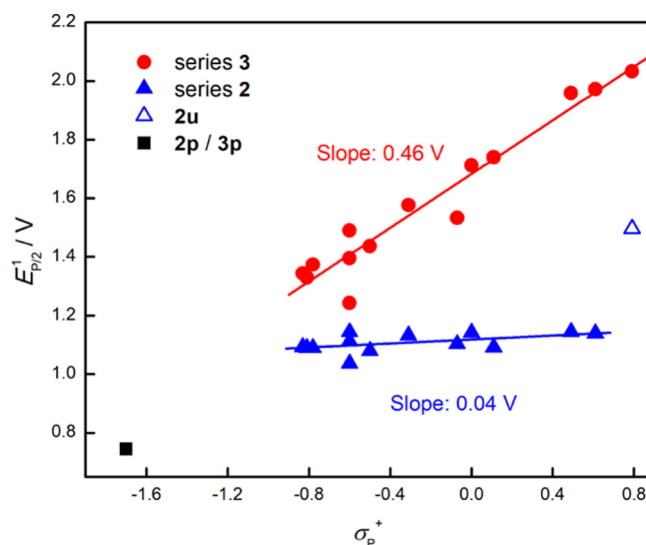


Figure 4. Plot of the first half-wave-potentials $E_{p/2}^1$ of para-substituted compounds **2** and **3** vs their σ_p^+ constants.

The Hammett plot reveals several important mechanistic details. First, $E_{p/2}^1(\mathbf{2}) \leq E_{p/2}^1(\mathbf{3})$ as an important precondition for electrochemical catalysis is fulfilled in all cases,⁸ even for those where the ENKR does not occur under standard electrolysis conditions. In other words, the $\mathbf{3}/\mathbf{3}^{\bullet+}$ couple constitutes a stronger oxidant than the $\mathbf{2}/\mathbf{2}^{\bullet+}$ couple, which allows the chain process (or the ECE^b mechanism) to proceed spontaneously. It can therefore be concluded that in the non-ENKR case, neither the initiation $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{2}^{\bullet+}$ nor the chain propagation are the prohibiting steps. Second, with the exception of **2p/3p** ($4\text{-R} = \text{NMe}_2$, $\sigma_p^+ = -1.7$) and **2u** ($4\text{-R} = \text{NO}_2$, $\sigma_p^+ = 0.79$), each series follows a linear trend according to eqs 5 and 6.

$$E_{p/2}^1(\mathbf{2}) = 1.16 \text{ V} + 0.04 \text{ V} \cdot \sigma_p^+ \quad (5)$$

$$E_{p/2}^1(\mathbf{3}) = 1.68 \text{ V} + 0.46 \text{ V} \cdot \sigma_p^+ \quad (6)$$

The slope provides a measure of the influence of the substituents upon the observed potential, while the intercept refers to the oxidation potential of the unsubstituted compound of the series.⁴⁴ Compounds **2p**, **3p**, and **2u** deviate from the trend and are therefore not taken into account in the equations. The voltammetric behavior of **2u** is inconclusive and different from the other non-NKR compounds of the series. The half-wave potential shown in Table 1 could only be obtained by means of differential pulse voltammetry (see the Supporting Information). While the reason for the deviation of **2u** remains unclear, the 4-NMe₂-substituted **2p/3p** couple assumes a special role which is discussed further below. In view of the slopes of the two linear equations, it becomes obvious that the influence of the electronic character of the substituents on $E_{p/2}^1$ is much less pronounced in the case of **2** than for **3**. This assessment is confirmed by the spin densities depicted in Figure 5 (top) that were obtained from density functional

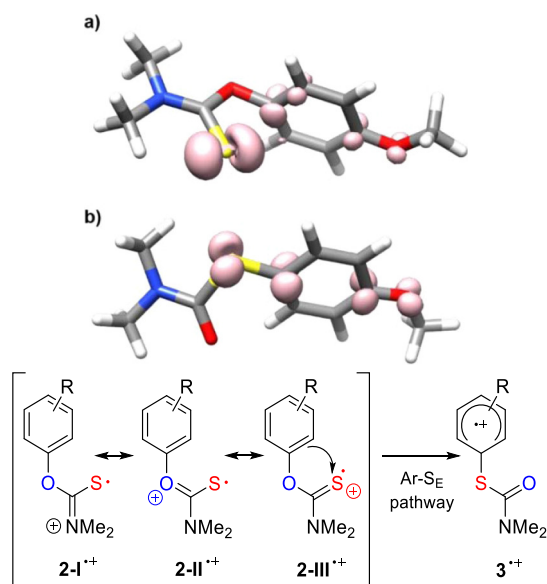


Figure 5. Top: Isosurface of the calculated spin densities of $2a^{\bullet+}$ (a) and $3a^{\bullet+}$ (b) at a value of 0.01 electron spins. In $2a^{\bullet+}$, the spin is mostly sulfur-centered with only little contributions from the aromatic ring, while in $3a^{\bullet+}$, the density is considerably shifted toward the aromatic ring. Bottom: Resonance formula of $2^{\bullet+}$ and $3^{\bullet+}$ which are in best agreement with the Hammett correlation.

theory (DFT) calculations. In **2**, the spin is mostly sulfur-centered with only little contributions from the aromatic ring, whereas for **3**, the density is considerably shifted toward the aromatic ring. This indicates that the *O*-aryls are oxidized at the thiocarbamoyl group, while charge and spin density are predominantly localized on the aryl unit in the case of **3**. The resonance formulas that best fit this picture are shown in Figure 5 (bottom). From these observations, it can also be deduced that the rearrangement of the radical cations proceeds via an intramolecular electrophilic aromatic substitution. These findings are in agreement with previous studies on the NKR induced by chemical oxidants.^{45,46}

Relationship between Arene Substitution and Reactivity. As discussed above, the cation radical NKR induced by chemical oxidants exhibits the same reactivity trends in terms of electron-donating or -withdrawing substituents as our electrochemical reaction.^{26–28} While kinetic control of the overall reaction by the rearrangement was suggested,^{45,46} the

central mechanistic feature governing the observed behavior could not be unambiguously identified so far. The above presented analysis of our electrochemical data excludes the reactant oxidation and radical chain propagation as possible candidates. Hence, the most straightforward explanation would indeed involve kinetic control by the rearrangement, that is, that the reaction barrier for $2^{\bullet+} \rightarrow 3^{\bullet+}$ for compounds bearing electron-withdrawing groups is significantly increased, thus prohibiting product formation. However, no conclusive relation was found by quantum chemical calculations on the DFT and G4MP2 level of theory. Our electronic structure calculations at the local coupled cluster level (see computational details in Experimental Section) agree with these findings. Although electron-withdrawing substituents in general lead to higher reaction barriers (see Figure 6, right), the trend is not sufficiently pronounced to conclusively explain the observed selectivity. Instead, all calculated reaction barriers are considerably below 20 kcal mol^{−1} (see Table 2). The barriers for **2t**, **2u**, and **2x** alone should thus not be prohibitive, in particular, because the ENKR does not even proceed at the boiling point of HFIP (58 °C) for these substrates.

The relatively low reaction barriers point toward another reason for the lack of reactivity for electron-deficient aromatics. Because electrolysis of **2t** and **2u** under standard conditions did not lead to conversion (no consumption of starting material), off-cycle equilibria yielding stabilized intermediates were the starting point for our considerations. Recently, Nicewicz and co-workers proposed a dimerization according to



as the competing process that could prevent the rearrangement reaction, but no experimental evidence for the exact nature of the off-cycle intermediate could be found.⁴⁶ Inspired by this idea, we studied various dimerization reactions by means of quantum chemical methods and found that while $(2)_2^{\bullet+}$ is not stable with respect to a decay into the monomeric species, the reaction



leads to a stable S–S bond (Figure 6, left) reflected by a corresponding free reaction energy of −10.8 kcal mol^{−1} for the 4-methoxy (**2a/3a**) derivative. This and all other free energies for dimerization reactions in Table 2 are upper bounds to the true free energies, as the translational entropy contributions of the monomers on the order of 12 kcal mol^{−1} are obtained from an idealized model in the gas phase. In solution, these contributions will be considerably smaller, leading to a systematic underestimation of the reaction free energy in the calculated dimerization free energies (see the Supporting Information).^{47,48} The driving force for the bond formation is the pairing of the two unpaired electrons in the monomer, which overcompensates the Coulombic repulsion. Of course, the polar medium (HFIP) plays a central role in this regard, as it screens the two charges enough to allow for the bond formation, whereas in the gas phase, the dimerization is unfavorable. As expected, the effect of the solvent is dominated by indirect interactions, that is, the relatively high permittivity of the bulk phase which is modeled by a polarizable continuum in the quantum chemical calculations. As depicted in the left panel of Figure 6, the usage of such a continuum solvation model shifts the reaction free energy by about −20 kcal/mol,

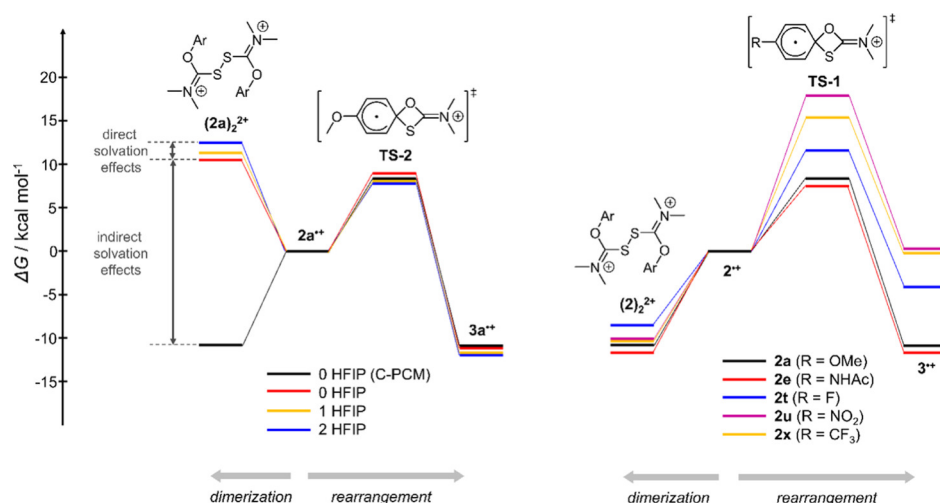


Figure 6. Left: Calculated free-energy profile for the formation of $(2a)_2^{2+}$ vs the rearrangement toward $3a^{++}$ using different solvation models. While solvation has only a limited effect on the barrier and free reaction energy of the rearrangement, it is integral for the dimerization. Right: Calculated free-energy profiles for the formation of $(2)_2^{2+}$ vs the rearrangement toward 3^{++} for multiple para-substituted derivatives. Thiocarbamates featuring electron-withdrawing groups are subject to higher reaction barriers and lower reaction free energies than derivatives with electron-donating groups.

Table 2. Calculated Free Energies and Reaction Barriers in kcal mol⁻¹ for Selected Conversions $2 \rightarrow 3$ (Implicit Solvation, for Details See the Experimental Section)

Structure	Compound	Yield 3 [%] ^a	$\Delta G(3/2)$	$\Delta G(3^{++}/2^{++})$	ΔG^\ddagger	$\Delta G((2)_2^{2+}/2^{++})$
	2a (R = 4-OMe)	95 (>99) ^b	-12.8	-10.9	8.4	-10.8
	2e (R = 4-NHAc)	71	-12.6	-11.1	7.5	-11.7
	2t (R = 4-F)	n. d.	-11.9	-4.1	11.6	-8.5
	2u (R = 4-NO ₂)	n. d.	-11.8	0.3	17.9	-10.1
	2x (R = 4-CF ₃)	n. d.	-11.9	-0.2	15.4	-9.9
	2h (R = 2-OMe)	93	-12.3	-13.0	4.1	-17.8
	2y (R = 3-OMe)	n. d.	-12.0	-6.2	14.7	-10.3

^aIsolated yields of the batch electrolyses taken from ref 15. ^bIsolated yield under optimized flow conditions.

while the explicit addition of solvent molecules that form strong hydrogen bonds to the substrate has only a minor effect.

The energy profiles for species **2e**, **2h**, **2t**, **2u**, and **2x** shown in the right panel of Figure 6 illustrate the relevance of the aforementioned dimerization for the observed selectivity. For all species bearing electron-withdrawing groups (**2t**, **2x**, and **2u**), the rearrangement product formation is less favorable by ~5–10 kcal mol⁻¹ than the dimerization. In contrast, the rearrangement products **3a** and **3e** are isoenergetic to the corresponding dimer to within ~1–2 kcal mol⁻¹. Furthermore, the associated reaction barriers are consistently higher for **2t**, **2x**, and **2u** as compared to that for **2a** and **2e** (~4–8 kcal mol⁻¹ vs ~11–18 kcal mol⁻¹). The calculated reaction free energies and barriers for the 2-, 3-, and 4-methoxy-substituted thiocarbamates **2a**, **2h**, and **2y** follow the same trend and highlight the importance of the position of the activating substituent on the aromatic ring (see Table 2).

At this point, we would like to reiterate that even in the non-ENKR cases, the reaction barriers of the rearrangement alone are not high enough to prohibit the occurrence of the rearrangement at the given reaction conditions. Only the subtle interplay between the two reaction channels provides an explanation for the observed trend in reactivity consistent with all experimental evidence.

Comparison to the Thermal NKR. Figure 7 shows a comparison between the computed Gibbs free energies of the thermal and electrochemical NKR using the **2a/3a** couple as an example. In good agreement with the literature,⁴⁵ our calculations indicate a concerted thermal process via

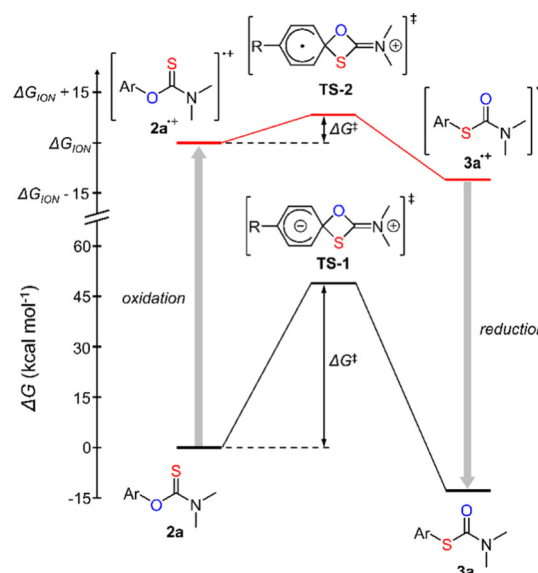


Figure 7. Comparison between the energy profiles of the thermal and electrochemical NKR. ΔG values obtained from quantum chemical calculations in kcal mol⁻¹. All values were obtained from the combination of DLPNO-CCSD(T)/complete basis set (CBS) for electronic energies and ω B97X-D3/def2-TZVP(-f) with C-PCM for thermochemical corrections and solvation energies, respectively (see the Experimental Section for further details).

spirocyclic TS-1. The computed activation barrier amounts to 48.9 kcal mol⁻¹ and the Gibbs free energy to -12.8 kcal mol⁻¹. While the same ΔG value also represents the driving force for the electrochemical reaction, the ENKR proceeds via a second reaction channel opened by the anodic generation of $2^{\bullet+}$. In this way, the substrate is elevated to an entirely new potential energy surface with considerably altered properties, for example, reaction barriers. The required energy for the “electrochemical excitation” of **2a** corresponds to 148.7 kcal mol⁻¹ according to our quantum chemical calculations. It should be noted that (i) this substantial amount of energy is completely provided by the electrode potential (E vs vacuum level) and (ii) the actually required minimum energy to trigger the chain process corresponds to the equilibrium cell voltage, that is, the difference between $E_0(2/2^{\bullet+})$ and the potential required for proton reduction on platinum (which is the cathodic half-cell reaction in our system).

Compared to the thermal process **2a** \rightarrow **3a**, the calculated barrier for **2a**^{•+} \rightarrow **3a**^{•+} via TS-2 is much lower (8.4 kcal mol⁻¹), whereby the rearrangement becomes slightly less exergonic ($\Delta G = -10.9$ kcal mol⁻¹). The low activation barrier allows the cation radical rearrangement to proceed at room temperature, whereas the decreased Gibbs free energy of the cation radical rearrangement explains why the chain process proceeds spontaneously. After all, it is precisely the difference between $\Delta G(2a/3a)$ and $\Delta G(2a^{\bullet+}/3a^{\bullet+})$ that represents the driving force for the chain propagation (and BET from the electrode at a given potential, respectively). Finally, this leads to a possible explanation for the positive influence of HFIP on the reaction. The fluorinated alcohol is known as a strong H-bond donor and among the four species **2a**^{•+}, **2a**, **3a**, and **3a**^{•+}, compound **3a** is the one that is best stabilized via the carbonyl group as H-bond acceptor. Our calculations with explicit solvent molecules (see Table 3) support this assessment.

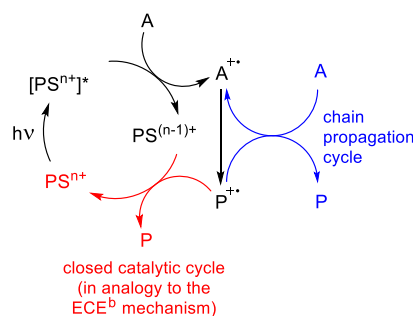
Table 3. Calculated Influence of Explicit Solvation on the Reaction Free Energies of **2a^{•+} \rightarrow **3a**^{•+} and **2** \rightarrow **3** (for Details See the Experimental Section)**

number of explicit HFIP molecules	$\Delta G(3a^{\bullet+}/2a^{\bullet+})$ [kcal mol ⁻¹]	$\Delta G(3a/2a)$ [kcal mol ⁻¹]
0	10.9	11.6
1	12.0	13.6
2	11.7	14.8

Comparison to Photoredox Catalysis. The presented case illustrates the functional principle of electrochemical catalysis in a very clear way and furthermore reveals strong parallels to photoredox catalyzed redox-neutral reactions. In the latter scenario, the injected light energy leads to excitation of a photosensitizer **PS**ⁿ⁺, which then abstracts an electron from the substrate to generate a reactive species **A**^{•+} (see Scheme 3). After conversion to **P**^{•+}, the intermediate is either reduced by **A** in a chain propagation step or by **PS**⁽ⁿ⁻¹⁾⁺, thus forming a closed catalytic cycle. For a number of photoredox-catalyzed transformations such as cation radical Diels–Alder reactions or anion radical [2 + 2] cycloadditions, the coexistence of chain processes and catalytic loops was indeed demonstrated.⁴⁹ In the proposed analogy, these closed photocatalytic loops correspond to the ECE^b mechanism in electrochemical catalysis.

At this point, we would like to highlight the similarities between the quantum yield Φ (number of conversions per

Scheme 3. Schematic Illustration of the Parallels between Photoredox Catalysis and Electrochemical Catalysis



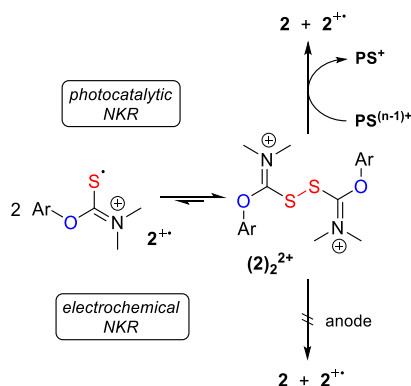
injected photon) and TON_e (number of conversions per transferred electron),⁸ both metrics being increased by the chain propagation cycle. However, a major difference is that the BET between ground state **PS**⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ and **P**^{•+} leads to the waste of a photon (thus lowering Φ). Moreover, the unproductive BET between **PS**⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ and **A**^{•+} (leading to **A** and ground state **PS**ⁿ⁺) is usually exergonic and further decreases the efficiency of the photochemical process.⁵⁰ In contrast, such an unproductive step is completely suppressed in electrochemical catalysis. The BET as a part of the ECE^b mechanism does not have any negative impact on TON_e , which can be ascribed to the electrode remaining in the “excited state” after the initial electron transfer, and consequently, TON_e values of up to 15 were achieved for the ENKR of **2a**.¹⁵

Another parallel becomes apparent when comparing the excitation steps. In each case, external energy input is required for the excitation step, albeit its source differs. While in photoredox catalysis, the energy input is defined by the wavelength of the incident light, the equilibrium cell voltage ΔE_0 (difference between $E_0(A/A^{\bullet+})$ and E_0 of the cathodic half-cell reaction) can be considered as the electrochemical counterpart. Of course, ΔE_0 accounts only for the required minimum amount of energy because additional barriers have to be overcome to achieve current flow (e.g., kinetic inhibitions and the Ohmic resistance of the cell).

The differences and similarities between electrochemical catalysis and photoredox catalysis are well illustrated by a comparison between the ENKR and the photochemical NKR (PNKR) reported by Cruz and Nicewicz. The PNKR was proposed to proceed via the pathways shown in Scheme 3, whereby **PS** corresponds to a pyrylium catalyst and **A/P** to **2/3**.⁴⁶ The photoexcitation was achieved by using blue light-emitting diodes (450 nm). This corresponds to an excitation energy of 63.5 kcal mol⁻¹, which is considerably above the minimum energy required for triggering electrochemical catalysis. The latter value amounts to 37.7 kcal mol⁻¹ and is calculated from the difference between $E_{p/2}(2/2^{\bullet+})$ [1.63 V vs standard hydrogen electrode (SHE)] and E_0 for proton reduction (approximated by SHE). Although this consideration is rather theoretical, there is also a more tangible parallel with practical consequences: in both the ENKR and the PNKR, an off-cycle dimerization has been proposed (in our case leading to **(2)**₂²⁺ as described above). However, the impact on the efficiency of the desired rearrangement is fundamentally different. In the PNKR case, a negative influence on quantum yield and reaction rate were described, which was explained by the unproductive BET between the dimer and the reduced ground state of the photocatalyst

(Scheme 4, top). This was evidenced by monitoring the conversion at different initial concentrations (c_0) of **2a**,

Scheme 4. Comparison between the Impact of the Off-Cycle Dimerization Equilibrium on the Photocatalytic and the Electrochemically Catalyzed Process



whereby an increase from 0.06 to 0.25 M led to a 55% decrease in Φ and to a 15-fold increase of the time required for 95% conversion. As pointed out above, such an unproductive reduction of (**2a**)₂²⁺ should not be possible in the ENKR case because of the electrode residing in the “excited state” after the initial electron transfer. In order to probe this hypothesis, we carried out controlled current electrolyses at different initial concentrations (c_0) of **2a** and monitored the conversion with gas chromatography–flame ionization detector (GC–FID) (see Figure 8). Indeed, the normalized concentration profile of

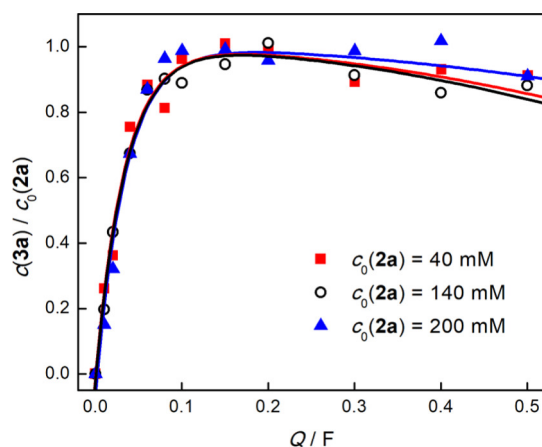


Figure 8. Fractional yields of **3a** during the electrolysis of **2a** (for details see the Supporting Information). The concentrations were determined via GC–FID using an internal standard.

3a (fractional yield) shows no significant influence of $c_0(2a)$. The absence of the discussed unproductive pathway can thus be considered as an advantage of the electrochemical method.

Unusual behavior of Dimethylaniline Derivative 2p. The Hammett plot in Figure 3 clearly shows that **2p/3p** with R = 4-NMe₂ assumes a special role among the investigated reaction couples. While our previous synthetic study demonstrated that **2p** → **3p** is feasible under standard electrolysis conditions (35% isolated yield after passing 1.3 F),¹⁵ the voltammetric responses are rather unusual. Both **2p** and **3p** exhibit a well-behaved reversible redox couple centered

around 0.78 V (see Figure 9), which is significantly below the potentials predicted by eqs 5 and 6, respectively.

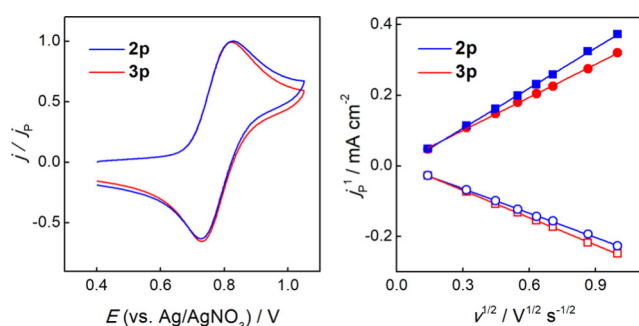


Figure 9. Left: Normalized current responses **2p** and **3p** recorded at 100 mV s⁻¹ and 1 mM **2p** (**3p**). Right: Plot of the peak current densities vs $v^{1/2}$.

On the voltammetry timescale, **2p/2p⁺⁺** and **3p/3p⁺⁺** are the only chemically reversible redox couples within the entire series **2** and **3**. We attribute these findings to a relocation of charge and spin density from the thiocarbamate unit to the amino group and the aryl ring consistent with the computed spin density for **2p⁺⁺** (see Figure 10). The observed chemical reversibility is in good agreement with other cases involving the oxidation of 4-substituted arylamines reported in the literature.^{51–53}

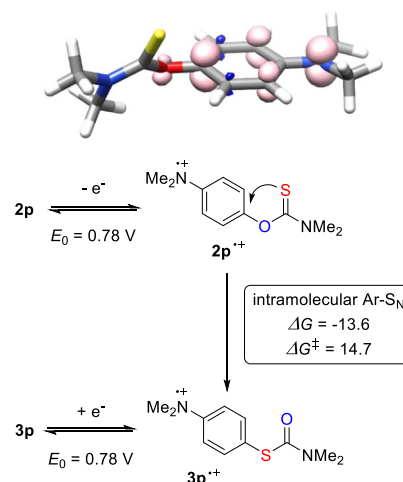


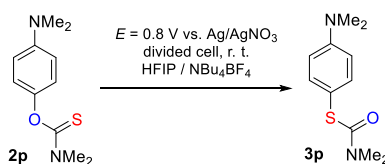
Figure 10. Top: Isosurface of the calculated spin density of **2p⁺⁺** at a value of 0.01 electron spins. Bottom: Mechanistic consequence for the rearrangement **2p** → **3p**. ΔG values obtained from quantum chemical calculations (kcal mol⁻¹, for details see the Experimental Section).

The relocation of charge and spin density has a significant impact on the reaction mechanism. First, the anodic oxidation serves the activation of the aromatic ring and not of the thiocarbamate unit. The **2p⁺⁺** → **3p⁺⁺** rearrangement thus corresponds to an intramolecular Ar-S_N (in analogy to the thermal NKR), which is supported by a negative computed Gibbs free energy (−13.6 kcal mol⁻¹) and a relatively low activation barrier (14.7 kcal mol⁻¹). Second, because the potential of the **2p/2p⁺⁺** couple is the same as for **3p/3p⁺⁺**, there is insufficient driving force for an efficient chain process.

To interrogate the proposed intermolecular Ar-S_N-type mechanism and to exclude alternative pathways via possible

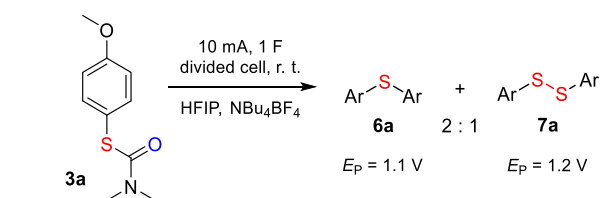
twofold oxidized intermediates, we have carried out a controlled potential electrolysis at 0.80 V [20 mV more positive than $E_0(2p/2p^{•+})$]. A divided cell was used in order to avoid discharge of radical cation intermediates at the cathode. The experiment showed that the ENKR indeed proceeds at the potential of the $2p/2p^{•+}$ couple, thus ruling out alternative pathways. The yield in **3p** was monitored via GC–FID (internal standard, see Table 4 and the Supporting

Table 4. Controlled Potential Electrolysis of Compound 2p

		
Q mol ⁻¹ [F]	3p [%] ^a	TON _e
0.25	53	2.1
0.5	66	1.3
0.75	77	1.0
0.9	70	0.8
1.0	64	0.6

^aDetermined GC–FID using an internal standard.

Scheme 5. Electrolysis of 3a Including the Anodic Peak Potentials of Products 6a and 7a



Information). Interestingly, over-stoichiometric quantities of **3p** are initially formed with respect to the consumed charge. After passing 0.25 F, the turnover number per transferred electron (TON_e) amounted to 2.1. However, this TON_e is more than 1 order of magnitude below the initial TON_e determined for **2a**,¹⁵ underlining the lack of driving force for the chain process because of $E_0(2p/2p^{•+})$ being equal to $E_0(3p/3p^{•+})$. Furthermore, a maximum yield of 77% in **3p** was obtained at 0.75 F. Upon further charge consumption, the yield gradually drops due to the formation of an unidentified side product, which shows that a careful optimization of the charge equivalents is crucial for this special case.

Electrolysis of S-Arylthiocarbamate 3a. Investigating the behavior of the rearranged products **3** under electrolysis conditions is useful for understanding the ENKR in two respects: first, the characterization of the products would explain the chemical irreversibility of the $3/3^{•+}$ couple in the CVs, including the unusual line crossing between the forward and the backward scans (see Figures 1 and 3). Second, the experiment would reveal side reactions that may occur during electrolysis when more charge is applied than required for complete conversion [see also the slow decay of $c(3)$ between 0.3 and 0.5 F in Figure 8]. Therefore, we have electrolyzed **3a** as a representative of the ENKR-susceptible $2/3$ couples with a stoichiometric amount of charge for the analysis of the products (see Scheme 5).

To avoid possible reduction of intermediates at the cathode, we have used a divided cell for the experiment. After passing

1 F, a 2:1 mixture of diaryl sulfide **6a** and diaryl disulfide **7a** was formed, while **3a** was almost entirely consumed. Aside from the identification of overoxidation products, this discovery may lead to the development of a useful two-step one-pot electrolysis, where **6a** or **7a** is directly generated from **2** (provided that the selectivity can be controlled in either direction).

Compounds **6a** and **7a** were isolated and subjected to CV analysis (Figure S11). The estimated peak potentials [$E_p(6a) = 1.1$ V, $E_p(7a) = 1.2$ V] explain the line crossing in the CVs of **3a**. Thus, **6a** and **7a** are easier to oxidize than **3a**, which leads to additional anodic contributions after reversal of the scan direction. Knowing the fate of $3^{•+}$ at elevated potentials and with eqs 1–4 and as well as the off-cycle dimer $(2a)_2^{2+}$ (eq 8) in mind, it is possible to obtain an accurate fit between the digital simulation of the extended kinetic model and the full CV of **2a** (Figure 11, for details see the Supporting Information).

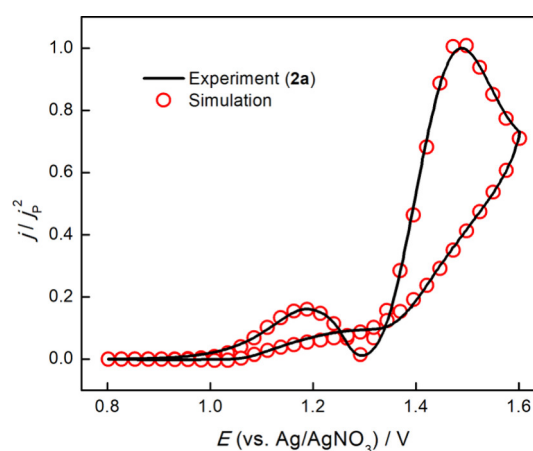


Figure 11. Digital simulation (red circles) of the normalized CV of 5 mM **2a** (solid line, $v = 400$ mV s⁻¹) using eqs 1–4 and taking into account the off-cycle dimer $(2a)_2^{2+}$ as well as the formation of **6a** and **7a** (Scheme 5). The simulations were carried out using the DigiElch package.⁴⁰

At this point, it should be highlighted that the formation of **6a** and **7a** can only be initiated when species **2a** is depleted. Using the standard electrolysis protocol,¹⁵ this side reaction is usually not observed, which can be explained in two ways: First, in a galvanic electrolysis the anode potential is close to $E_{p/2}(2a)$ as long as sufficient **2a** is available for oxidation. At this potential, $3a^{•+}$ is reduced to **3a** by means of BET (ECE^b mechanism). Second, $3a^{•+}$ is “protected” in the presence of **2a** by reaction through the thermodynamically favorable chain process.

On the Use of Alternative Solvents. As discussed before,¹⁵ HFIP offers a number of advantages with respect to the ENKR such as excellent electrochemical properties, low nucleophilicity, and good hydrogen bonding strength.^{54,55} A further interesting feature is that because of the relatively low boiling point (58 °C), the solvent can be conveniently recovered and recycled. However, the initial cost (currently ~99€/kg, Fluorochem Ltd.) is certainly a drawback, and we have therefore tested alternative solvents during the optimization of our procedure.¹⁵ We found that the use of MeOH, CH₂Cl₂, and CH₃CN under standard electrolysis conditions does not lead to the formation of **3**, whereas ENKR

is possible in 2,2,2-trifluoroethanol (albeit in significantly lower yields).

Two recent studies showed that the cation radical NKR triggered by chemical oxidants can be carried out in dimethyl sulfoxide (DMSO) at room temperature and in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1) at temperatures in the range of 45–65 °C.^{27,28} We were therefore interested in whether the ENKR is possible in these solvents and tested **2a** under standard electrolysis conditions (general procedure II, for details see the [Supporting Information](#)). No conversion was achieved in DMSO even after passing 1 F, whereas electrolysis in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1) rendered small amounts of **3a** along with an unidentified byproduct. Although in the latter case, the optimization of the electrolysis conditions may lead to improved results in the future, HFIP currently remains the solvent of choice for the ENKR.

CONCLUSIONS

Through a combination of experimental and quantum chemical methods, we have obtained mechanistic key information on the electrochemically catalyzed Newman–Kwart rearrangement. Analogously to other routes mediated by chemical oxidants, a sequence proceeding via cation radical intermediates was identified as the most likely mechanism. Both the experimental data and calculations indicate that with the exception of the 4-NMe₂-substituted *O*-phenylthiocarbamate, charge and spin density are predominantly located on the thiocarbamoyl unit and that consequently, the cation radical rearrangement can be considered as an intramolecular Ar-S_E reaction.

The unusual voltammetric profile of the *O*-aryl thiocarbamates was deciphered by varying the scan rate and concentration, isolation of electrolysis products, and digital simulations. Through the evaluation of the CVs of 25 reaction couples, diagnostic criteria for the prediction of the feasibility for specific substrates were derived. We expect that in the future, this analytical approach will be useful for the development of further electrochemically catalyzed redox-neutral reactions.

Our quantum chemical calculations have shown that the activation barrier alone cannot sufficiently explain the susceptibility of specific substrates toward the ENKR. It is much rather the interplay between the kinetic inhibition of the rearrangement and the thermodynamically favorable equilibrium formation of an off-cycle dimer that determines the feasibility for specific substrates. Concentration and temperature are therefore parameters that could help to extend the scope of the ENKR to less activated arenes, albeit at the expense of productivity and energy efficiency. Furthermore, the benign influence of the solvent HFIP was explained by the inclusion of explicit solvent molecules into the calculations. The resulting H-bond interactions both decrease the activation barrier of the rearrangement and improve the thermodynamics of the final reduction step, thereby adding driving force to the chain mechanism.

The comparison between photochemically and electrochemically induced NKR shows several parallels, such as the mode of excitation and the coexistence between chain mechanism and back-electron transfer.⁵⁶ On the other hand, a significant difference is that in electrochemical catalysis the BET does not lead to a decrease of the efficiency of the process. This is due to the fact that the electrode remains in the “excited state” after oxidation, whereas in photoredox

catalysis BET proceeds between the reactive intermediate and the ground state of the catalyst. A practical consequence is that in the photochemical NKR, an increase in concentration leads to a lower efficiency of the reaction, whereas no significant concentration effect was observed for the ENKR. We believe that these insights will contribute to cross-fertilization between electrosynthesis and photoredox catalysis and will be of great benefit for the development of further electrochemically catalyzed processes.

EXPERIMENTAL SECTION

General Information. Most of the *O*-arylthiocarbamates **2** and their *S*-aryl derivatives **3** were synthesized according to our previously described procedures.¹⁵ The syntheses of the examples which are not part of ref 15 are described below. ¹H, ¹³C, and ¹⁹F NMR spectra were recorded using an AVANCE 250, 300, or 500 spectrometer (Bruker). Chemical shifts are reported in parts per million (ppm, δ scale) and referenced to the signal of the residual non- or partially deuterated solvent. Mass spectrometry (MS) was carried out either with electron ionization or with electrospray ionization using a MAT 95 XP (Thermo Finnigan). GC–FID was carried out using a HP 1100 (Thermo Fisher) equipped with a 30 m HP-5 column. All dry solvents were purchased from Acros Organics (AcroSeal) and used as received, if not stated otherwise. Tetrabutylammonium perchlorate and tetrafluoroborate were purchased from Sigma-Aldrich (both electrochemical grade) and used as received. HFIP (>99% purity) was purchased from Fluorochem and used as received. The glassy carbon electrodes (Sigradur K) were purchased from HTW GmbH (Tierhaupten, Germany), and the reticulated vitreous carbon electrodes (RVC 3000C, $\rho = 0.05 \text{ g cm}^{-3}$, porosity = 96.5%) were purchased from Goodfellow Ltd. (Cambridge, England).

General Procedure I (Cyclic Voltammetry). The experiments were carried out in a custom-made three-electrode cell using a PGSTAT 128N (Autolab). A glassy carbon disk (diameter: 1.6 mm) served as the working electrode, and a platinum wire served as the counter electrode. The glassy carbon disk was polished using polishing alumina (0.05 μm) prior to each experiment. As reference, a Ag/AgNO₃ electrode [silver wire in 0.1 MNBu₄BF₄/CH₃CN solution; $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ M}$; $E_0 = -87 \text{ mV}$ vs ferrocene/ferrocenium couple]⁵⁷ was used, and this compartment was separated from the rest of the cell with a Vycor frit. NBu₄BF₄ (0.1 M, electrochemical grade) was employed as the supporting electrolyte in HFIP solution. The electrolyte was purged with Ar for at least 5 min prior to recording. Compounds **2** and **3**, respectively, were analyzed at a concentration of 1 mM and a scan rate of 100 mV s⁻¹, if not stated otherwise. The half-wave potentials ($E_{1/2}$) were extracted from background-corrected voltammograms.

General Procedure II (Electrolysis in Undivided Cell). The experiments were carried out in a gastight undivided cell equipped with an RVC anode (height: 50 mm, depth: 5 mm, width: 10 mm) and a platinum wire (0.4 mm diameter) serving as the cathode. Both electrodes had an immersion depth of 10 mm. A solution of *N,N*-dimethylthiocarbamate (**2** or **3**, 1.0 mmol) and tetrabutylammonium tetrafluoroborate (1.0 mmol) in 10 mL of HFIP was placed in the cell, purged with argon for 5 min, and electrolyzed under stirring (700 rpm) at a constant current of 10 mA until an appropriate amount of charge was passed (reaction monitoring via thin-layer chromatography, GC–FID or GC–MS).

General Procedure III (Electrolysis in Divided Cell). The experiments were carried out in a gastight H-type divided cell equipped with a porous glass frit (G4) as a separator. A piece of reticulated vitreous carbon (height: 50 mm, depth: 5 mm, width: 10 mm) was used as a working electrode, and a platinum plate (width: 10 mm) was used as a counter electrode. Both electrodes had an immersion depth of 10 mm. *N,N*-Dimethylthiocarbamates (**2** or **3**, 0.7 mmol), *para*-difluorobenzene (internal standard, 0.7 mmol), and tetrabutylammonium tetrafluoroborate (0.7 mmol) were dissolved in 7 mL of HFIP and placed in the anodic half-cell. The cathodic half-

cell was charged with a solution of tetrabutylammonium tetrafluoroborate (0.7 mmol) in 7 mL of HFIP. Both solutions were purged with argon for 5 min prior to the experiment. The electrolysis was performed under stirring and a constant current of 10 mA.

Computational Studies. The computational results were obtained from electronic structure calculations on multiple levels of theory. Here, we first describe the computational details of all calculations that correspond to the gas-phase or apply implicit solvation models before introducing the approach to account for explicit solvent–solute interactions.

The ORCA program package in its version 4 was used throughout the former set of calculations.⁵⁸ All geometry optimizations were carried out at the DFT level using the ω B97X-D3 together with the def2-TZVP(-f) basis set.^{59–61} In cases where solvation is taken into account, it is modeled by a polarizable continuum model (C-PCM) with $\epsilon = 17.8$ for HFIP.^{62,63} All special points on the potential energy surface were verified by analyzing the corresponding Hessian matrix: minima give rise to a positive definite Hessian matrix, while the Hessian matrix of transition states features a single negative eigenvalue. Refined electronic energies were obtained for gas-phase geometries using the DLPNO-CCSD(T) method that yields excellent approximations to the “gold standard of quantum chemistry” for closed-shell molecules, canonical CCSD(T).^{64–67} The DLPNO-CCSD(T) energies were extrapolated to the CBS limit by means of a two-point extrapolation scheme on the basis of energies calculated with the cc-PVTZ and cc-PVQC basis sets.^{68–73} Thermochemical corrections to the coupled cluster electronic energy were estimated from the particle in a box, rigid rotor, and harmonic approximations utilizing DFT frequencies to get the final Gibbs free energies in the gas phase, that is, $G_{\text{gas}}(\text{CC}) = E_{\text{gas}}(\text{CC}) + [G_{\text{gas}}(\text{DFT}) - E_{\text{gas}}(\text{DFT})]$. In the solvent phase, the free-energy difference between implicit solvation and gas-phase calculations was added to the gas phase coupled cluster Gibbs free energy to get the final Gibbs free energy in the solvent phase, $G_{\text{solvent}}(\text{CC}) = G_{\text{gas}}(\text{CC}) + [G_{\text{solvent}}(\text{DFT}) - G_{\text{gas}}(\text{DFT})]$. During all aforementioned calculations, the resolution of identity in combination with the def2/J basis set and chain-of-spheres (COSX) approximations were used to accelerate the evaluation of two-electron integrals.^{74–78}

Explicitly solvated geometries with 1 and 2 HFIP molecules were obtained in the following steps: (1) 300 geometries were sampled using the ABCluster 2.0 program^{79,80} tailored with the xTB6.1 program for the energies.⁸¹ (2) The 10 structures lowest in energy in the previous step were sampled further with the crest program.⁸² (3) The lowest energy structure for each case was then taken for optimization at DFT-GGA level with the B97-3c functional.⁸³ (4) The subsequent hybrid-DFT geometry optimizations and electronic energy refinements were performed as described above.

General Procedure IV (Synthesis of Thiocarbamates). A modified version of a previously described procedure was used to synthesize the target compounds.¹⁵ For the synthesis of compound 2, the corresponding phenol 1 (1.00 g) was dissolved in 10 mL of dry dimethylformamide (DMF) in an argon-flushed, dry Schlenk flask. The solution was cooled to 0 °C, followed by the addition of 1.1 equiv sodium hydride (60 wt % in mineral oil) in small portions, whereby the temperature was kept between 0 and 5 °C. After stirring the mixture for 30 min at 0 °C, 1.3 equiv *N,N*-dimethyl thiocarbamoyl chloride was added in a single portion. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and then poured into ca. 50 mL of water, which led to precipitation of the crude product. After storing the mixture overnight at 0 °C, the precipitate was filtered off and recrystallized from boiling *n*-heptane or *n*-heptane/ethyl acetate. For the synthesis of compound 3, the same procedure was applied, whereby thiophenols (4) were used as the starting material instead of 1.

O-Phenyl-*N,N*-dimethylthiocarbamate (2s). Phenol (1.42 g, 15.06 mmol), *N,N*-dimethylthiocarbamoyl chloride (2.440 g, 19.74 mmol), and sodium hydride (0.663 g, 60 wt % in mineral oil, 16.58 mmol) were reacted in 14 mL of DMF according to general procedure IV. The addition of 70 mL of water to the reaction mixture led to the precipitation of the crude product as a viscous yellow oil,

which was purified using column chromatography (*n*-heptane/ethyl acetate 6:1). After recrystallization from *n*-heptane, 2s was obtained as a colorless solid. The analytical data are in agreement with the literature.⁸⁴ Yield: 1.694 g (9.34 mmol, 62%). mp 31.0–32.0 °C (lit. 29.5–30.5 °C).⁸⁴ ¹H NMR (250 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.38 (s, 3H), 3.49 (s, 3H), 7.04–7.17 (m, 2H), 7.23–7.34 (m, 1H), 7.37–7.52 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 38.6, 43.2, 122.7, 125.8, 129.1, 154.0, 187.8.

O-(4-Fluorophenyl)-*N,N*-dimethylthiocarbamate (2t). 4-Fluorophenol (2.187 g, 19.42 mmol), *N,N*-dimethylthiocarbamoyl chloride (3.167 g, 25.62 mmol), and sodium hydride (0.856 g, 60 wt % in mineral oil, 21.40 mmol) were reacted in 22 mL of DMF according to general procedure IV. The addition of 110 mL of water to the reaction mixture led to the precipitation of the crude product as a pale-yellow solid. After recrystallization from *n*-heptane, 2t was obtained as an off-white solid. The analytical data are in agreement with the literature.²¹ Yield: 3.246 g (16.29 mmol, 84%). mp 75.5–77.5 °C (lit. 75–77 °C).²¹ ¹H NMR (300 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.35 (s, 3H), 3.46 (s, 3H), 6.98–7.13 (m, 4H). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 38.6, 43.3, 115.7 (d, *J* = 23.3 Hz), 124.1 (d, *J* = 8.7 Hz), 149.8 (d, *J* = 2.7 Hz), 160.2 (d, *J* = 244.4 Hz), 187.7. ¹⁹F NMR (282 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) –116.8.

O-(4-Chlorophenyl)-*N,N*-dimethylthiocarbamate (2v). 4-Chlorophenol (2.191 g, 17.04 mmol), *N,N*-dimethylthiocarbamoyl chloride (2.743 g, 22.19 mmol), and sodium hydride (0.755 g, 60 wt % in mineral oil, 18.88 mmol) were reacted in 22 mL of DMF according to general procedure IV. The addition of 110 mL of water to the reaction mixture led to the precipitation of the crude product as a pale-yellow solid. After recrystallization from *n*-heptane, 2v was obtained as an off-white solid. The analytical data are in agreement with the literature.²¹ Yield: 2.616 g (12.13 mmol, 71%). mp 52.5–54.5 °C (lit. 51–52 °C).²¹ ¹H NMR (250 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.34 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 6.95–7.08 (m, 2H), 7.30–7.41 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 38.7, 43.3, 124.1, 129.2, 131.3, 152.4, 187.4.

O-(4-Carbomethoxyphenyl)-*N,N*-dimethylthiocarbamate (2w). 4-Carbomethoxyphenol (1.723 g, 11.32 mmol), *N,N*-dimethylthiocarbamoyl chloride (1.828 g, 14.79 mmol), and sodium hydride (0.501 g, 60 wt % in mineral oil, 12.53 mmol) were reacted in 17 mL of DMF according to general procedure IV. The addition of 85 mL of water to the reaction mixture led to the precipitation of the crude product as a pale-yellow solid. After recrystallization from *n*-heptane/ethyl acetate, 2w was obtained as a colorless solid. The analytical data are in agreement with the literature.²¹ Yield: 1.708 g (7.14 mmol, 63%). mp 92.5–95.0 °C (lit. 94.5–95.5 °C).²¹ ¹H NMR (250 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.36 (s, 3H), 3.46 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 7.09–7.19 (m, 2H), 8.03–8.14 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 38.8, 43.2, 52.1, 122.9, 127.7, 130.9, 157.4, 166.3, 186.9.

O-(4-Trifluorophenyl)-*N,N*-dimethylthiocarbamate (2x). 4-Trifluoromethylphenol (0.784 g, 4.84 mmol), *N,N*-dimethylthiocarbamoyl chloride (0.755 g, 6.27 mmol), and sodium hydride (0.219 g, 60 wt % in mineral oil, 5.48 mmol) were reacted in 8 mL of DMF according to general procedure IV. The addition of 40 mL of water to the reaction mixture led to the precipitation of the crude product as a pale-yellow solid. After recrystallization from *n*-heptane, 2x was obtained as a colorless solid. The analytical data are in agreement with the literature.²¹ Yield: 0.777 g (3.12 mmol, 64%). mp 116–117.5 °C (lit. 111–112 °C).²¹ ¹H NMR (250 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.37 (s, 3H), 3.47 (s, 3H), 7.20 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.67 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 38.8, 43.2, 123.9 (q, *J* = 272.1 Hz), 126.43 (q, *J* = 3.7 Hz), 127.9 (q, *J* = 32.2 Hz), 156.3, 186.8. ¹⁹F NMR (282 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) –62.1.

O-(3-Methoxyphenyl)-*N,N*-dimethylthiocarbamate (2y). 3-Methoxyphenol (0.89 mL, 8.1 mmol), *N,N*-dimethylthiocarbamoyl chloride (1.3 g, 10.5 mmol), and sodium hydride (0.35 g, 60 wt % in mineral oil, 8.9 mmol) were reacted in 10 mL of DMF according to general procedure IV. The reaction mixture was poured into water, followed by extraction with ethyl acetate. The organic layer was separated, dried over anhydrous sodium sulfate, and evaporated under

reduced pressure to give the crude product. Purification via column chromatography (toluene/ethyl acetate 40:1) gave **2y** as a yellow oil. The analytical data are in agreement with the literature.²¹ Yield: 0.91 g (4.3 mmol, 54%). ¹H NMR (300 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.34 (s, 3H), 3.46 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 6.64 (dd, *J* = 2.3, 2.3 Hz), 6.68 (ddd, *J* = 8.1, 2.3, 0.9 Hz, 1H), 6.81 (ddd, *J* = 8.3, 2.5, 0.8 Hz, 1H), 7.29 (dd, *J* = 8.1, 8.1 Hz, 1H). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 38.7, 43.2, 55.4, 108.8, 111.7, 115.0, 129.4, 154.9, 160.3, 187.6.

S-(4-Methylphenyl)-*N,N*-dimethylthiocarbamate (3q). 4-Methylthiophenol (0.999 g, 8.05 mmol), *N,N*-dimethylcarbamoyl chloride (1.0 mL, 10.9 mmol), and sodium hydride (0.354 g, 60 wt % in mineral oil, 8.85 mmol) were reacted in 10 mL of DMF according to general procedure IV. The addition of 50 mL of water to the reaction mixture led to the precipitation of the crude product as a pale-yellow solid. After recrystallization from *n*-heptane, **3q** was obtained as a colorless crystalline solid. The analytical data are in agreement with the literature.²¹ Yield: 0.331 g (1.70 mmol, 21%). mp 36.5–38.0 °C (lit. 37.0–39.5 °C).²¹ ¹H NMR (250 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 2.38 (s, 3H), 3.06 (br s, 6H), 7.15–7.25 (m, 2H), 7.34–7.44 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 21.2, 36.8, 125.2, 129.7, 135.6, 139.3, 167.2.

S-Phenyl-*N,N*-dimethylthiocarbamate (3s). Thiophenol (1.446 g, 13.12 mmol), *N,N*-dimethylcarbamoyl chloride (1.575 mL, 17.14 mmol), and sodium hydride (0.578 g, 60 wt % in mineral oil, 14.45 mmol) were reacted in 14 mL of DMF according to general procedure IV. The addition of 70 mL of water to the reaction mixture led to the precipitation of **3s** as a colorless solid without further purification. The analytical data are in agreement with the literature.⁸⁴ Yield: 1.414 g (7.80 mmol, 59%). mp 43.0–46.0 °C (lit. 43–44 °C).⁸⁴ ¹H NMR (300 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.07 (br s, 6H), 7.35–7.44 (m, 3H), 7.47–7.55 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 36.8, 128.7, 128.8, 129.0, 135.6, 166.8.

S-(4-Nitrophenyl)-*N,N*-dimethylthiocarbamate (3u). 4-Nitrothiophenol (1.014 g, 6.53 mmol), *N,N*-dimethylcarbamoyl chloride (0.8 mL, 8.7 mmol), and sodium hydride (0.288 g, 60 wt % in mineral oil, 7.20 mmol) were reacted in 10 mL of DMF according to general procedure IV. The addition of 50 mL of water to the reaction mixture led to the precipitation of the crude product as a yellow solid. After recrystallization from *n*-heptane, **3u** was obtained as a pale-yellow solid. The analytical data are in agreement with the literature.²¹ Yield: 0.826 g (3.65 mmol, 56%). mp 119.0–122.0 °C (lit. 117.5–119.5 °C).²¹ ¹H NMR (250 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.09 (br s, 6H), 7.68 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 8.83 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 37.0, 123.5, 135.5, 137.7, 147.9, 164.6.

S-(4-Chlorophenyl)-*N,N*-dimethylthiocarbamate (3v). 4-Chlorothiophenol (1.309 g, 9.05 mmol), *N,N*-dimethylcarbamoyl chloride (1.08 mL, 11.80 mmol), and sodium hydride (0.399 g, 60 wt % in mineral oil, 9.98 mmol) were reacted in 13 mL of DMF according to general procedure IV. After completion of the reaction, the mixture was transferred to a separation funnel, followed by the addition of 65 mL of water. After extraction with ethyl acetate (3 \times 40 mL), the combined organic layers were washed with water (3 \times 40 mL) and brine (25 mL). After evaporation of the solvent and recrystallization from *n*-heptane, **3v** was obtained as a colorless solid. The analytical data are in agreement with the literature.²¹ Yield: 1.586 g (7.35 mmol, 81%). mp 78.0–80.5 °C (lit. 74–76 °C).²¹ ¹H NMR (300 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.06 (br s, 6H), 7.33–7.39 (m, 2H), 7.39–7.46 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 36.9, 127.3, 129.1, 135.5, 136.9, 166.3.

S-(4-Carbomethoxyphenyl)-*N,N*-dimethylthiocarbamate (3w). Step 1: mercaptobenzoic acid (1.163 g, 7.54 mmol) was dissolved in methanol (30 mL), and three drops of sulfuric acid were added. The solution was stirred for 72 h, whereby the temperature was kept between 55 °C and the boiling point of the solution (monitoring of the conversion via ¹H NMR). After completion of the reaction, the solvent was removed under reduced pressure, and the remaining solid was dissolved in 15 mL of ethyl acetate. The organic layer was washed with water (2 \times 15 mL), saturated aq. NaHCO₃ (1

\times 15 mL), and brine (1 \times 15 mL). The solvent was removed under reduced pressure to give 0.861 g (5.12 mmol, 68%) of crude 4-mercaptobenzoic acid methylester. Step 2: the unpurified product of step 1 was converted with sodium hydride (0.226 g, 60 wt % in mineral oil, 5.65 mmol) and *N,N*-dimethylcarbamoyl chloride (0.615 mL, 6.69 mmol) in 9 mL of DMF according to general procedure I. Precipitation with 45 mL of water and recrystallization from *n*-heptane/ethyl acetate gave the product as an off-white solid. The analytical data are in agreement with the literature.²¹ Yield: 0.769 g (3.21 mmol, 63%). mp 91.5–94.5 °C (lit. 90–91 °C).²¹ ¹H NMR (300 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.07 (br s, 6H), 3.92 (s, 3H), 7.53–7.63 (m, 2H), 7.97–8.09 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 36.9, 52.2, 129.8, 130.4, 134.7, 134.9, 165.6, 166.5.

S-(4-Trifluorophenyl)-*N,N*-dimethylthiocarbamate (3x). 4-Trifluoromethylthiophenol (1.095 g, 6.15 mmol), *N,N*-dimethylcarbamoyl chloride (0.735 mL, 8.01 mmol), and sodium hydride (0.272 g, 60 wt % in mineral oil, 6.80 mmol) were reacted in 11 mL of DMF according to general procedure IV. The addition of 55 mL of water to the reaction mixture led to the precipitation of the crude product as a yellow solid. After recrystallization from *n*-heptane/ethyl acetate, **3x** was obtained as a colorless solid. The analytical data are in agreement with the literature.²¹ Yield: 0.960 g (3.85 mmol, 63%). mp 42.0–44.0 °C (lit. 43–44 °C).²¹ ¹H NMR (300 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.08 (br s, 6H), 7.63 (br s, 4H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 36.9, 123.9 (q, *J* = 271.9 Hz), 125.6 (q, *J* = 3.7 Hz), 125.6 (q, *J* = 3.9 Hz), 131.0 (q, *J* = 32.5 Hz), 133.6, 135.6, 165.6. ¹⁹F NMR (282 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) –62.8.

O-(4-Fluorophenyl)-*N,N*-dimethylcarbamate (5t). 4-Fluorophenol (1.89 g, 16.86 mmol), *N,N*-dimethylcarbamoyl chloride (2.440 mL, 21.99 mmol), and sodium hydride (0.749 g, 60 wt % in mineral oil, 18.73 mmol) were reacted in 18 mL of DMF according to general procedure IV. Water (90 mL) was added, and the mixture was extracted three times with 50 mL of ethyl acetate. The combined organic layers were washed with water (3 \times 50 mL) and brine (25 mL) and dried over sodium sulfate. After evaporation of the solvent, **5t** remained as a light-yellow oil. The analytical data are in agreement with the literature.⁸⁵ Yield: 2.802 g (15.30 mmol, 91%). ¹H NMR (500 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.01 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 6.93–7.17 (m, 4H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 36.4, 36.7, 115.7 (d, *J* = 23.7 Hz), 123.1 (d, *J* = 8.2 Hz), 147.4 (d, *J* = 2.7 Hz), 154.82, 159.87 (d, *J* = 243.2 Hz). ¹⁹F NMR (282 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) –118.2.

O-(4-Chlorophenyl)-*N,N*-dimethylcarbamate (5v). 4-Chlorophenol (1.92 g, 14.93 mmol), *N,N*-dimethylcarbamoyl chloride (1.785 mL, 19.39 mmol), and sodium hydride (0.656 g, 60 wt % in mineral oil, 16.40 mmol) were reacted in 19 mL of DMF according to general procedure IV. After the addition of 95 mL of water, the mixture was extracted three times with 50 mL of ethyl acetate. The combined organic layers were washed with water (3 \times 50 mL) and brine (25 mL) and dried over sodium sulfate. After evaporation of the solvent, **5v** remained as a colorless oil. The analytical data are in agreement with the literature.⁸⁶ Yield: 2.516 g (12.60 mmol, 84%). ¹H NMR (500 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 3.01 (s, 3H), 3.09 (s, 3H), 7.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, chloroform-*d*): δ (ppm) 36.4, 36.7, 116.1, 123.1, 129.2, 130.4, 150.0, 154.5.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.joc.0c00831>.

Electrochemical data, cartesian coordinates of calculated molecules, and NMR spectra (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Michael Roemelt – Chair for Theoretical Chemistry, Ruhr-University Bochum, 44780 Bochum, Germany; orcid.org/0000-0002-4780-5354; Email: michael.roemelt@theochem.ruhr-uni-bochum.de

Robert Francke – Institute of Chemistry, Rostock University, 18059 Rostock, Germany; orcid.org/0000-0002-4998-1829; Email: robert.francke@uni-rostock.de

Authors

Arend F. Roesel – Institute of Chemistry, Rostock University, 18059 Rostock, Germany

Mihkel Ugandi – Chair for Theoretical Chemistry, Ruhr-University Bochum, 44780 Bochum, Germany

Nguyen Thi Thu Huyen – Institute of Chemistry, Rostock University, 18059 Rostock, Germany; School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

Michal Májek – Institute of Chemistry, Rostock University, 18059 Rostock, Germany; Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, 84215 Bratislava, Slovakia

Timo Broese – Institute of Chemistry, Rostock University, 18059 Rostock, Germany

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.joc.0c00831>

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work has been funded by the German Research Foundation (DFG, project no. FR 3848/3-1). M.R. and M.U. thank the DFG for funding through Emmy-Noether project RO 5688/1-1. Further financial support by the RoHan project funded by the German Academic Exchange Service (DAAD, no. 57315854) and the Federal Ministry for Economic Cooperation and Development (BMZ) inside the framework “SDG Bilateral Graduate school program” is acknowledged. We thank Prof. Shannon S. Stahl (University of Wisconsin-Madison) for fruitful discussions during the 2020 Electrochemistry Gordon Research Conference. Furthermore, we thank Dr. Dirk Michalik and Dr. Jonas Bresien (both Rostock University, Institute of Chemistry) for carrying out NMR and Raman measurements.

■ REFERENCES

- (1) Speiser, B.; Hammerich, O. *Organic Electrochemistry*, 5th ed.; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2016.
- (2) Möhle, S.; Zirbes, M.; Rodrigo, E.; Gieshoff, T.; Wiebe, A.; Waldvogel, S. R. Modern Electrochemical Aspects for the Synthesis of Value-Added Organic Products. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 6018–6041.
- (3) Wiebe, A.; Gieshoff, T.; Möhle, S.; Rodrigo, E.; Zirbes, M.; Waldvogel, S. R. Electrifying Organic Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594–5619.
- (4) Kärkäs, M. D. Electrochemical strategies for C-H functionalization and C-N bond formation: 5786–5865. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5786–5865.
- (5) Yan, M.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. Synthetic Organic Electrochemical Methods Since 2000: On the Verge of a Renaissance. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230–13319.
- (6) Xiong, P.; Xu, H.-C. Chemistry with Electrochemically Generated N-Centered Radicals. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 3339–3350.
- (7) Wang, P.; Gao, X.; Huang, P.; Lei, A. Recent Advances in Electrochemical Oxidative Cross-Coupling of Alkenes with H₂ Evolution. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 27–40.
- (8) Francke, R.; Little, R. D. Electrons and Holes as Catalysts in Organic Electrochemistry. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4373–4382.
- (9) Costentin, C.; Savéant, J.-M. Concepts and tools for mechanism and selectivity analysis in synthetic organic electrochemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2019**, *116*, 11147–11152.
- (10) Okada, Y.; Yamaguchi, Y.; Ozaki, A.; Chiba, K. Aromatic “Redox Tag”-assisted Diels-Alder reactions by electrocatalysis. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6387–6393.
- (11) Imada, Y.; Okada, Y.; Chiba, K. Investigating radical cation chain processes in the electrocatalytic Diels-Alder reaction. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 642–647.
- (12) Okada, Y.; Akaba, R.; Chiba, K. Electrocatalytic formal 2+2 cycloaddition reactions between anodically activated aliphatic enol ethers and unactivated olefins possessing an alkoxyphenyl group. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1033–1035.
- (13) Yamamoto, T.; Riehl, B.; Naba, K.; Nakahara, K.; Wiebe, A.; Saitoh, T.; Waldvogel, S. R.; Einaga, Y. A solvent-directed stereoselective and electrocatalytic synthesis of diisoeugenol. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2771–2773.
- (14) Park, Y. S.; Little, R. D. Redox electron-transfer reactions: Electrochemically mediated rearrangement, mechanism, and a total synthesis of daucene. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6807–6815.
- (15) Broese, T.; Roesel, A. F.; Prudlik, A.; Francke, R. An Electrocatalytic Newman-Kwart-type Rearrangement. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7483–7487.
- (16) Amatore, C.; Pinson, J.; Savéant, J. M.; Thiebault, A. Electron transfer induced reactions. Electrochemically stimulated aromatic nucleophilic substitution in organic solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 817–826.
- (17) Pinson, J.; Savéant, J.-M. Electrolytic reduction of *p*-bromobenzophenone in the presence of benzenethiolate: an electrochemically catalysed aromatic nucleophilic substitution. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 933–934.
- (18) Lloyd-Jones, G.; Moseley, J.; Renny, J. Mechanism and Application of the Newman-Kwart O→S Rearrangement of O-Aryl Thiocarbamates. *Synthesis* **2008**, 661–689.
- (19) Newman, M. S.; Karnes, H. A. The Conversion of Phenols to Thiophenols via Dialkylthiocarbamates. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3980–3984.
- (20) Zonta, C.; De Lucchi, O.; Volpicelli, R.; Cotarca, L. Thione-thiol rearrangement: Miyazaki-Newman-Kwart rearrangement and others. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *275*, 131–161.
- (21) Moseley, J. D.; Sankey, R. F.; Tang, O. N.; Gilday, J. P. The Newman-Kwart rearrangement re-evaluated by microwave synthesis. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4685–4689.
- (22) Moseley, J. D.; Lenden, P. A high temperature investigation using microwave synthesis for electronically and sterically disfavoured substrates of the Newman-Kwart rearrangement. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4120–4125.
- (23) Hoffmann, I.; Schatz, J. Microwave-mediated Newman-Kwart rearrangement in water. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 80692–80699.
- (24) Brooker, S.; Caygill, G. B.; Croucher, P. D.; Davidson, T. C.; Clive, D. L. J.; Magnuson, S. R.; Cramer, S. P.; Ralston, C. Y. Conversion of some substituted phenols to the corresponding masked thiophenols, synthesis of a dinickel(II) dithiolate macrocyclic complex and isolation of some metal- and ligand-based oxidation products. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3113–3121.

- (25) Harvey, J. N.; Jover, J.; Lloyd-Jones, G. C.; Moseley, J. D.; Murray, P.; Renny, J. S. The Newman–Kwart rearrangement of O-aryl thiocarbamates: Substantial reduction in reaction temperatures through palladium catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7612–7615.
- (26) Perkowski, A. J.; Cruz, C. L.; Nicewicz, D. A. Ambient-Temperature Newman–Kwart Rearrangement Mediated by Organic Photoredox Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15684–15687.
- (27) The use of cerium ammonium nitrate in DMSO allows for reaction at room temperature, see Pedersen, S. K.; Ulfkjær, A.; Newman, M. N.; Yogarasa, S.; Petersen, A. U.; Sølling, T. I.; Pittelkow, M. Inverting the Selectivity of the Newman–Kwart Rearrangement via One Electron Oxidation at Room Temperature. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 12000–12006.
- (28) The Fe(II)/persulfate mediated NKR is carried out at temperatures between 45 and 65 °C, see Gendron, T.; Pereira, R.; Abdi, H. Y.; Witney, T. H.; Årstad, E. Iron(II)/Persulfate Mediated Newman–Kwart Rearrangement. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 274–278.
- (29) The increased rates are usually explained by a stabilization of the negative charge in Meisenheimer-type TS-1 by electron-withdrawing substituents (see ref 18).
- (30) Siu, J. C.; Fu, N.; Lin, S. Catalyzing Electrosynthesis: A Homogeneous Electrocatalytic Approach to Reaction Discovery. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 547–560.
- (31) Francke, R.; Little, R. D. Redox catalysis in organic electrosynthesis: Basic principles and recent developments. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492–2521.
- (32) Nutting, J. E.; Rafiee, M.; Stahl, S. S. Tetramethylpiperidine N-Oxyl (TEMPO), Phthalimide N-Oxyl (PINO), and Related N-Oxyl Species: Electrochemical Properties and Their Use in Electrocatalytic Reactions. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4834–4885.
- (33) Savéant, J.-M. Molecular catalysis of electrochemical reactions. Mechanistic aspects. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2348–2378.
- (34) Ackermann, L. Metalla-electrocatalyzed C–H Activation by Earth-Abundant 3d Metals and Beyond. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 84–104.
- (35) The electron-catalyzed $S_{RN}1$ -reactions (see refs 16 and 17) constitute a particularly well studied system.
- (36) In principle, another version of TS-3 containing one S,S- and one O,O-acetal unit is also conceivable.
- (37) Gilday, J. P.; Lenden, P.; Moseley, J. D.; Cox, B. G. The Newman–Kwart rearrangement: a microwave kinetic study. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3130–3134.
- (38) Burns, M.; Lloyd-Jones, G. C.; Moseley, J. D.; Renny, J. S. The molecularity of the Newman–Kwart rearrangement. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6347–6353.
- (39) Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed.; Wiley-VCH, 2006.
- (40) For further information see: <https://www.gamry.com/digielch-electrochemical-simulation-software/>.
- (41) Chemical irreversibility of the $2t/2t^{•+}$ couple was confirmed by lowering the upper vertex potential to 1.50 V (prior to the foot of the second wave). For more information, see the Supporting Information.
- (42) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
- (43) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- (44) Francke, R.; Little, R. D. Optimizing electron transfer mediators based on arylimidazoles by ring fusion: synthesis, electrochemistry, and computational analysis of 2-aryl-1-methylphenanthro[9,10-d]-imidazoles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 427–435.
- (45) Chiniforush, S.; Cramer, C. J. Quantum Chemical Characterization of Factors Affecting the Neutral and Radical-Cation Newman–Kwart Reactions. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2148–2157.
- (46) Cruz, C. L.; Nicewicz, D. A. Mechanistic Investigations into the Cation Radical Newman–Kwart Rearrangement. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3926–3935.
- (47) Iffland, L.; Khedkar, A.; Petuker, A.; Lieb, M.; Wittkamp, F.; van Gastel, M.; Roemelt, M.; Apfel, U.-P. Solvent-Controlled CO₂ Reduction by a Triphos–Iron Hydride Complex. *Organometallics* **2019**, *38*, 289–299.
- (48) Xue, G.; Geng, C.; Ye, S.; Fiedler, A. T.; Neese, F.; Que, L. Hydrogen-bonding effects on the reactivity of X-Fe(III)–O-Fe(IV)=O (X = OH, F) complexes toward C–H bond cleavage. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3976–3984.
- (49) Cismesia, M. A.; Yoon, T. P. Characterizing Chain Processes in Visible Light Photoredox Catalysis. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5426–5434.
- (50) Ruccolo, S.; Qin, Y.; Schnedermann, C.; Nocera, D. G. General Strategy for Improving the Quantum Efficiency of Photoredox Hydroamidation Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14926–14937.
- (51) Streeter, I.; Wain, A. J.; Thompson, M.; Compton, R. G. In situ electrochemical ESR and voltammetric studies on the anodic oxidation of *para*-haloanilines in acetonitrile. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12636–12649.
- (52) Andrieux, C. P.; Gallardo, I.; Junca, M. Mechanistic study of the electrochemical oxidation of some aromatic amines in the presence of bases. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *354*, 231–241.
- (53) Schmidt, W.; Steckhan, E. Über organische Elektronenübertragungssysteme. I. Elektrochemische und spektroskopische Untersuchung bromsubstituierter Triarylamin-Redoxsysteme. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 577–585.
- (54) Francke, R.; Cericola, D.; Kötz, R.; Weingarth, D.; Waldvogel, S. R. Novel Electrolytes for Electrochemical Double Layer Capacitors Based on 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropan-2-ol. *Electrochim. Acta* **2012**, *62*, 372–380.
- (55) Colomer, I.; Chamberlain, A. E. R.; Haughey, M. B.; Donohoe, T. J. Hexafluoroisopropanol as a highly versatile solvent. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0088.
- (56) Further parallels are discussed in the following review article: Verschuere, R. H.; De Borggraeve, W. M. Electrochemistry and Photoredox Catalysis: A Comparative Evaluation in Organic Synthesis. *Molecules* **2019**, *24*, 2122.
- (57) Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25 °C. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- (58) Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, No. e1327.
- (59) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- (60) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (61) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (62) Barone, V.; Cossi, M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001.
- (63) Hong, D.-P.; Hoshino, M.; Kuboi, R.; Goto, Y. Clustering of Fluorine-Substituted Alcohols as a Factor Responsible for Their Marked Effects on Proteins and Peptides. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8427–8433.
- (64) Neese, F.; Wennmo, F.; Hansen, A. Efficient and accurate local approximations to coupled-electron pair approaches: An attempt to revive the pair natural orbital method. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114108.
- (65) Riplinger, C.; Sandhoefer, B.; Hansen, A.; Neese, F. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134101.
- (66) Riplinger, C.; Neese, F. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106.
- (67) Riplinger, C.; Pinski, P.; Becker, U.; Valeev, E. F.; Neese, F. Sparse maps—A systematic infrastructure for reduced-scaling

electronic structure methods. II. Linear scaling domain-based pair natural orbital coupled cluster theory. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024109.

(68) Truhlar, D. G. Basis-set extrapolation. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 45–48.

(69) Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.

(70) Woon, D. E.; Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.

(71) Balabanov, N. B.; Peterson, K. A. Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064107.

(72) Balabanov, N. B.; Peterson, K. A. Basis set limit electronic excitation energies, ionization potentials, and electron affinities for the 3d transition metal atoms: Coupled cluster and multireference methods. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 074110.

(73) Prascher, B. P.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H.; Wilson, A. K. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VII. Valence, core-valence, and scalar relativistic basis sets for Li, Be, Na, and Mg. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 69–82.

(74) Dunlap, B. I.; Connolly, J. W. D.; Sabin, J. R. On some approximations in applications of $X\alpha$ theory. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3396.

(75) Vahtras, O.; Almlöf, J.; Feyereisen, M. W. Integral approximations for LCAO-SCF calculations. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514–518.

(76) Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.

(77) Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange. *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.

(78) Izsák, R.; Neese, F.; Klopper, W. Robust fitting techniques in the chain of spheres approximation to the Fock exchange: The role of the complementary space. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 094111.

(79) Zhang, J.; Dolg, M. ABCluster: the artificial bee colony algorithm for cluster global optimization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 24173–24181.

(80) Zhang, J.; Dolg, M. Global optimization of clusters of rigid molecules using the artificial bee colony algorithm. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 3003–3010.

(81) Grimme, S.; Bannwarth, C.; Shushkov, P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements ($Z = 1$ –86). *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 1989–2009.

(82) Grimme, S. Exploration of Chemical Compound, Conformer, and Reaction Space with Meta-Dynamics Simulations Based on Tight-Binding Quantum Chemical Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 2847–2862.

(83) Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C.; Hansen, A.; Grimme, S. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 064104.

(84) Kaji, A.; Araki, Y.; Miyazaki, K. Studies of the Thiocarbonyl Compounds. III. The Mechanism of the Thermal Rearrangement of Aryl Thionocarboxylates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1393–1399.

(85) John, A.; Nicholas, K. M. Palladium Catalyzed C–H Functionalization of O-Arylcarbamates: Selective *ortho*-Bromination Using NBS. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5600–5605.

(86) Reddy, K.; Reddy, N.; Kumar, G.; Kumar, P.; Kantam, M. Ligand-Assisted Copper-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling of Simple Phenols with Formamides for the Synthesis of Carbamates. *Synlett* **2014**, *25*, 2133–2138.

Publikation 4

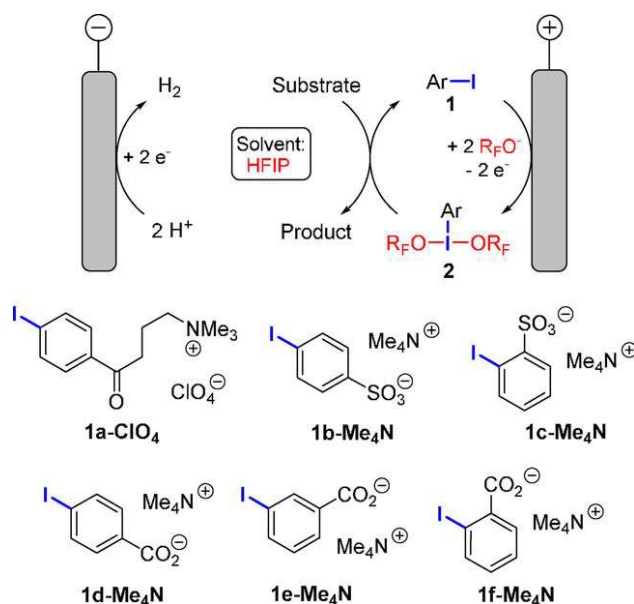
ChemElectroChem **2019**, *6*, 4229–4237. (Full Paper, geteilte Hauptautorschaft)

DOI: 10.1002/celec.201900540

Iodophenylsulfonates and Iodobenzoates as Redox-Active Supporting Electrolytes for Electrosynthesis

A. F. Roesel (35%), T. Broese (35%), M. Májek (20%), R. Francke (10%)

Abstract: Hypervalent iodine compounds constitute a popular class of reagents in organic chemistry. Regardless of whether they are generated in situ from an iodoarene precursor with a terminal oxidant or used in stoichiometric amounts, the resulting separation and waste issues are major challenges en route to sustainable and scalable processes. The electrochemical generation of iodine(III) compounds represents an attractive alternative, since electric current is used as traceless oxidant and unstable or hazardous species are conveniently generated in situ. In this context, we have explored the possibility for the use of iodoarene sulfonates and iodobenzoates as ex-cell mediators for electrosynthesis in 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol. While 2-, 3- and 4-iodobenzoate salts proved to be impractical for various reasons, 2- and 4-iodobenzenesulfonates salts can be selectively oxidized to the iodine(III) species and used for synthetic applications. The ionic tag on the mediator allows for electrolysis without supporting electrolyte additives and enables a straightforward recovery from the product mixture.



Eigenanteil der Arbeit (35%): Ich führte die elektroanalytischen Studien der Arbeit sowie die Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmessungen durch. Zusätzlich habe ich einen Teil der Synthesen und Elektrolysen übernommen und die Mediatoren auf ihren katalytischen Einsatz geprüft.

T. Broese (35%) und **M. Májek** (20%) haben die übrigen experimentellen Arbeiten durchgeführt. Die Idee des Konzeptes und die Betreuung wurde von **R. Francke** (10%) übernommen, welcher auch zusammen mit **T. Broese** und **A. Roesel** das Manuskript erstellt hat.

Special
Issue

Iodophenylsulfonates and Iodobenzoates as Redox-Active Supporting Electrolytes for Electrosynthesis

Arend F. Roesel⁺, Timo Broese⁺, Michal Májek, and Robert Francke^{*[a]}

Hypervalent iodine compounds constitute a popular class of reagents in organic chemistry. Regardless of whether they are generated in situ from an iodoarene precursor with a terminal oxidant or used in stoichiometric amounts, the resulting separation and waste issues are major challenges en route to sustainable and scalable processes. The electrochemical generation of iodine(III) compounds represents an attractive alternative, since electric current is used as traceless oxidant and unstable or hazardous species are conveniently generated in situ. In this context, we have explored the possibility for the

use of iodoarene sulfonates and iodobenzoates as ex-cell mediators for electrosynthesis in 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol. While 2-, 3- and 4-iodobenzoate salts proved to be impractical for various reasons, 2- and 4-iodobenzenesulfonates salts can be selectively oxidized to the iodine(III) species and used for synthetic applications. The ionic tag on the mediator allows for electrolysis without supporting electrolyte additives and enables a straightforward recovery from the product mixture.

1. Introduction

Electroorganic chemistry is generally considered to be a practical and sustainable synthetic method.^[1] Using electric current as traceless redox reagent provides a possibility for the reduction of the energy consumption, waste production, and overall cost of a process.^[2] Most applications, however, depend on supporting electrolyte additives to ensure sufficient ionic conductivity, which can result in a tedious workup and the generation of additional waste. Similar problems arise from the use of mediators, which are frequently employed to lower kinetic inhibitions associated with the heterogeneous electron transfer and to steer the selectivity of electrode processes.^[3] To overcome these separation and waste issues, researchers have developed a number of approaches, including the use of polyelectrolytes,^[4] solid-supported salts^[5] and solid-supported mediators,^[6] as well as thermomorphic electrolyte systems.^[7]

An increasingly popular mediatory system is represented by iodoarenes, which are anodically oxidized to the active aryl- λ^3 -iodane species.^[8] To date, the iodine(I)/iodine(III) couple has been used for anodic partial fluorination,^[9] C–N coupling between amides and arenes,^[10] trifluoroethoxylactonization,^[11] and enantioselective cyclizations (using a chiral iodoarene mediator).^[12] In the course of our ongoing studies on sustainable electrolysis concepts, we have developed the bifunctional mediator salt **1a-ClO₄** (see Figure 1), which is composed of an iodophenyl unit and a trimethylammonium group, attached to each other via an alkylene linker.^[13] Species **1a-ClO₄** is prepared

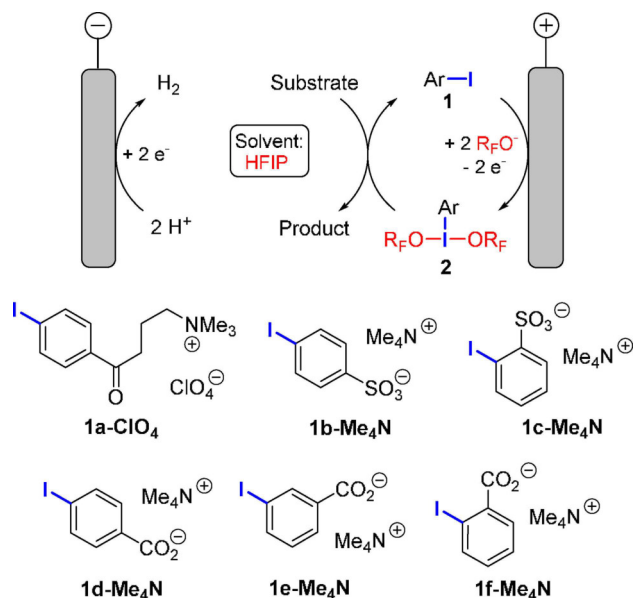


Figure 1. Top: Electrochemical generation of λ^3 -iodane **2** for application in iodine(III)-mediated transformations. Bottom: Bifunctional mediator salts of **1a–1f**. Note that **1a-ClO₄** was used in our previous work (see ref. [13]), while **1a-BF₄** is used throughout the present study.

in three steps from phenyl iodide and 4-chlorobutyl chloride and was successfully applied for the synthesis of carbazoles and benzoxazoles.^[13,14] Since the oxidation potential of the iodoarene unit is higher than the one of the substrates, **1a** was oxidized prior to the chemical transformation (ex-cell process). The use of **1a** instead of an uncharged iodoarene allows for electrolysis without supporting electrolyte additives and facilitates the recovery of the mediator after completion of electrolysis (a trituration of the crude product with common non-polar solvents yields **1a-ClO₄** in analytical purity with recovery rates $\geq 95\%$). For several reasons, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP) proved to be the ideal choice as a solvent

[a] A. F. Roesel,⁺ T. Broese,⁺ Dr. M. Májek, Dr. R. Francke
Institute of Chemistry, Rostock University
Albert-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock (Germany)
E-mail: robert.francke@uni-rostock.de

[⁺] These authors contributed equally to this work.

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/celc.201900540>

An invited contribution to a Special Issue on Organic Electrosynthesis

for the iodine(III)-mediated reactions. Firstly, it coordinates to the iodine(III) center rendering λ^3 -iodane of type 2, which can be stored in solution for several days (the removal of the solvent leads to degradation). Secondly, HFIP exhibits favorable solvent properties for application in electrosynthesis (high polarity, high anodic stability and a relatively low pK_a for facile cathodic proton reduction).^[15] Thirdly, HFIP effectively stabilizes reactive intermediates in oxidative transformations, and is therefore often employed as an additive or solvent both in iodine(III)-mediated chemistry^[16–18] and in electrosynthesis.^[19]

Although the use of **1a** in HFIP provides advantages in terms of reaction control, product separation and recycling, it is not yet ideal with respect to accessibility and molecular weight. We were therefore interested in developing a mediator salt with a simpler structure which can be synthesized in fewer steps. Its structure needs to fulfil several criteria in order to be applicable as mediator and supporting electrolyte for the envisaged electrochemical reactions. In the first instance, the solubility in HFIP needs to be sufficiently high for being a practical ex-cell mediator. Next, the ionic tag has to be stable toward anodic degradation. As mentioned above, aryl iodides are oxidized at high potentials, and the choice of suitable ionic groups is therefore rather limited. Furthermore, the anionic unit should not have a negative impact on the generation of the iodine(III) species and the mediated transformation, e.g. as a nucleophile. A deactivation pathway which can be induced by nucleophiles is the previously described reduction of **2** to **1**, potentially via a tetra-coordinate I(III)-intermediate and β -elimination liberating hexafluoroacetone and HFIP.^[14] Considering all these requirements, we have selected iodobenzenesulfonates **1b** and **1c** as well as iodobenzoates **1d–1f** as promising candidates (see Figure 1). Herein we present a study on the electrochemical properties of redox-active supporting electrolytes of type **1** in HFIP and their applicability in indirect electrosynthesis.

2. Results and Discussion

2.1. Synthesis and Solubility in HFIP

The sulfonates **1b** and **1c** as well as the benzoates **1d–1f** were prepared in one step from commercially available starting materials by treatment of either the conjugated acid or the acid chloride with a tetraalkylammonium hydroxide solution. The products were obtained in yields between 42 and 92% after one- or twofold recrystallization (Table 1, for more information see the Supporting Information (SI)).

With the exception of the insoluble **1d-NMe₄**, the tetramethylammonium salts are more than sufficiently soluble in HFIP for application as supporting electrolytes and mediators. In order to solubilize **1d**, we have prepared and tested its tetrabutylammonium salt. With 5 mM, the solubility of **1d-NBu₄** is slightly better, but still too low for application tests. We therefore had to restrict the ensuing electroanalytical studies to species **1b**, **1c**, **1e** and **1f**.

Table 1. Yields and molecular weights of species **1a–1f** and their solubilities in HFIP.

Species	Yield [%]	M_w (1) [g mol ⁻¹] ^[a]	Solubility in HFIP [mol L ⁻¹]
1a-BF₄	81	332 (419)	1.33
1b-NMe₄	71	283 (357)	2.20
1b-NEt₄	92	283 (413)	1.81
1c-NMe₄	42	283 (357)	1.52
1d-NMe₄	96	247 (321)	Insoluble
1d-NBu₄	96	247 (489)	$5 \cdot 10^{-3}$
1e-NMe₄	58	247 (321)	0.78
1f-NMe₄	89	247 (321)	3.66

[a] Values in parenthesis correspond to the ion pair.

2.2. Electrochemistry of Iodophenylsulfonates

We continued our studies with a voltammetric analysis of supporting electrolyte-free 10 mM solutions of **1b-NMe₄** and **1c-NMe₄** in HFIP. The linear scans of the potential range between 1.2 and 2.2 V recorded at 100 mVs⁻¹ are shown in Figure 2, along with the data corresponding to 10 mM **1a-BF₄**

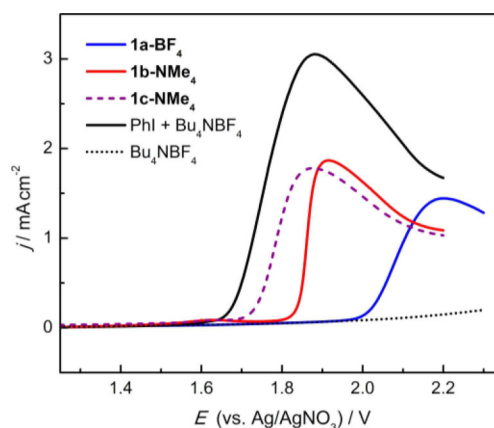


Figure 2. Linear sweep voltammograms of HFIP-solutions containing 10 mM mediator salt (no supporting electrolyte for **1a-BF₄**, **1b-NMe₄** and **1c-NMe₄**, 10 mM Bu₄NBF₄ for PhI) recorded at $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ using a glassy carbon working electrode (iR drop compensated). A blank CV (100 mM Bu₄NBF₄ in HFIP) is inserted for comparison.

and to 10 mM PhI for comparison (the latter recorded in presence of 10 mM Bu₄NBF₄). In all four cases, the anodic scan reveals a single feature in the studied potential regime, whereby both the peak current densities j_p and the peak potentials E_p vary strongly with the substitution of the iodoarene unit. A scan of a blank electrolyte (Bu₄NBF₄ in HFIP, black dotted line) shows that no significant solvent degradation takes place in the studied potential regime. Cyclic voltammetry of species **1a–1c** at varying scan rates (10–500 mVs⁻¹) reveals that the oxidation is irreversible (see the SI) and that j_p is linearly dependent on $v^{1/2}$.

The parameters extracted from the linear scans shown in Figure 2 are summarized in Table 2. The sulfonate species **1b** is oxidized at a peak potential E_p of 1.91 V vs. Ag/AgNO₃ (red line),

Table 2. Summary of the electrochemical characteristics extracted from Figure 2.

Species	E_p [V] ^[a]	$E_{p/2}$ [V] ^[a]	j_p [mA cm ⁻²]
1a-BF₄	2.20	2.08	1.45
1b-NMe₄	1.91	1.86	1.87
1c-NMe₄	1.88	1.78	1.78
PhI	1.88	1.76	3.05

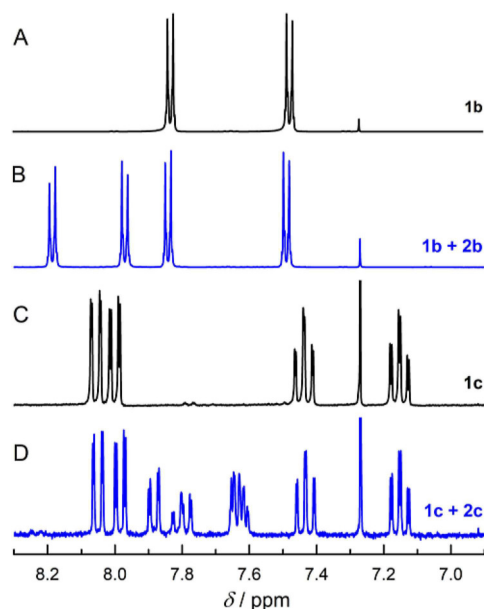
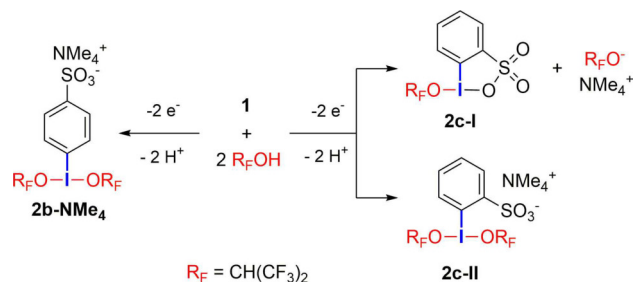
[a] Reference electrode: Ag/0.01 M AgNO₃ in CH₃CN.

which is 0.29 V below $E_p(1a)$ (blue line). The cathodic shift can be attributed to the less electron-withdrawing character of the *para*-sulfonate group compared to the alkanoyl unit in **1a** in agreement with the Hammett σ_H constants for the *para* substituents (0.09 for $-\text{SO}_3^-$ and 0.50 for $-\text{COCH}_3$, used as a reference for the alkanoyl linker in **1a**).^[20] In principle, the lower E_p value can lead to energy savings in a preparative scale electrolysis and improves the chances for a successful in-cell mediated process. With 1.87 mA cm⁻², **1b-NMe₄** provides a significantly higher j_p value compared to **1a-BF₄**. Since j_p is limited by the transport of **1** to the electrode,^[21] it can be concluded that species **1b** exhibits a higher mobility than **1a**.

For **1c-NMe₄** having the sulfonate group in *ortho* instead of the *para* position (dashed purple line), both E_p and j_p are in a similar range as for **1b-NMe₄**. Compared to unsubstituted phenyl iodide, both $E_p(1b)$ and $E_p(1c)$ are very similar, whereas the j_p values are about 40% lower. Again, the smaller peak current densities can be attributed to a slower mass transfer, whereby a possible explanation is given by the higher molecular weights of **1b** and **1c** relative to PhI.^[22]

In order to identify the products of the anodic oxidation, we electrolyzed solutions of **1b-NMe₄** and **1c-NMe₄** in HFIP under galvanostatic conditions using an undivided cell equipped with a glassy carbon anode and a platinum cathode (1 F with respect to **1**). Whereas the oxidation products were stable in HFIP for several days, a conversion back to the iodine(I) species was observed upon removal of the solvent (*vide infra*), and our attempts for isolation and characterization of the products were therefore not successful. Instead, aliquots were taken from the solution prior to and after electrolysis, which were diluted with CDCl₃ and subjected to ¹H and ¹⁹F NMR spectroscopy.

Anodic oxidation of **1b-NMe₄** ($c = 100$ mM, $j = 50$ mA cm⁻², 1 F with respect to **1b**) at room temperature leads to selective conversion into a species displaying two aromatic signals with a downfield displacement, consistent with the transformation of the iodo substituent into a more electron withdrawing iodine (III) moiety (see Figure 3, A and B, full spectra are shown in the SI). Based on the integrals of the NMR signals and assuming a two-electron oxidation, the Faradaic efficiency (FE) of this process corresponds to 95%. Additional structural information was obtained from ¹⁹F spectroscopy, where a signal appeared at -76.1 ppm, which is characteristic for HFIP anions coordinated to iodine(III).^[13] In order to establish the numeric ratio between aromatic protons and fluorine atoms on the product, we have repeated both the ¹H and ¹⁹F NMR measurements using 1,4-difluorobenzene as an internal standard (for details see the SI).

**Figure 3.** ¹H NMR spectroscopy of solutions of **1b-NMe₄** and **1c-NMe₄** in HFIP before (black line) and after passing 1 F of charge (blue line). All aliquots were diluted with CDCl₃ prior to each measurement.**Scheme 1.** Electrolysis of **1b-NMe₄** and **1c-NMe₄** in HFIP at room temperature.

Since these results indicate that two alkoxy groups are attached to the iodine and due to the general preference of iodine(III) toward a T-shaped structure with a *trans* configuration of the electron-withdrawing groups,^[17,18] we conclude that the electrolysis product corresponds to structure **2b-NMe₄** in Scheme 1. The abovementioned reduction of **2b-NMe₄** to **1b-NMe₄** upon removal of the solvent may be ascribed to a β -elimination releasing one equiv. of HFIP and one equivalent of hexafluoroacetone, as previously observed for **1a-ClO₄**.^[14]

The *ortho*-substituted iodoarene **1c-NMe₄** was converted using the same electrolysis set-up ($c = 50$ mM, $j = 25$ mA cm⁻², 1 F with respect to **1c**). Again, the iodoarene is selectively transformed into a single species, which is stable in solution for several days but unstable in the solid state. The ¹H NMR spectrum of the electrolyzed solution reveals four additional aromatic signals at 7.63 (2H), 7.80 and 7.88 ppm (see Figure 3, C and D). Assuming a two-electron process, the FE determined from the integral ratio between iodine(I) and iodine(III) species is 84%. With the sulfonate group located in the *ortho* position, the product can exist either as a cyclic benziodoxathiole species

(**2c-I**, see Scheme 1) or as the non-cyclic structure **2c-II**. While in previous studies it was shown that in the solid state, 2-iodosylarenesulfonic acids assume the cyclic tautomer (analogously to structure **2c-I**),^[23] it is possible that in our scenario, the sulfonate group competes with electrogenerated HFIP anions for coordination to iodine(III). Unfortunately, the results of ¹⁹F NMR analysis of the electrolysis solution are not conclusive, since the signals of the HFIP ligand(s) overlap with the solvent signal. In contrast to **2b-NMe₄**, we could therefore not determine the H:F ratio on the electrolysis product using an internal standard, leaving open the question whether it exists as the cyclic structure **2c-I** or the acyclic species **2c-II**.

In order to test whether **1b-NMe₄** and **1c-NMe₄** are capable of serving as ex-cell mediators, 2-acetamidobiphenyl was added to the solution as a test substrate, which is known to undergo oxidative cyclization to form the *N*-substituted carbazole in presence of iodine(III) compounds.^[13] A clean cyclization was indeed observed in both cases by gas chromatography (for more details see section 2.5). Furthermore, we have considered the possibility for using the iodoarenes in sub-stoichiometric amounts as in-cell mediators. However, since CV measurements showed that 2-acetamidobiphenyl is oxidized at a less positive potential than **1a** - **1c** and PhI ($E_p = 1.6$ V vs. Ag/AgNO₃, see the SI), the catalytic in-cell approach turned out to be unfeasible.

2.3. Electrochemistry of Iodobenzoates

Since the solubility of 4-iodobenzoate salts is too low for the application as mediator and supporting electrolyte, we restricted the voltammetric analysis to 10 mM **1e-NMe₄** and 10 mM **1f-NMe₄** in HFIP. The linear scans recorded at 100 mVs⁻¹ are shown in Figure 4 (along with the data corresponding to 10 mM **1a-BF₄** for comparison). In both cases, the scan reveals a single feature in the studied potential regime, whereby E_p strongly depends on the position of the carboxylate group on the iodoarene ring ($\Delta E_p = 320$ mV). As for **1a-1c**, cyclic

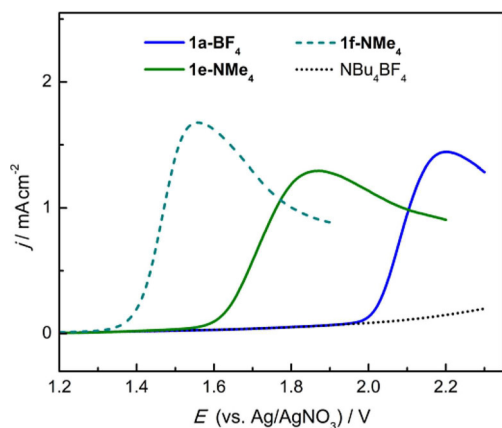


Figure 4. Linear sweep voltammograms of HFIP-solutions containing 10 mM **1a-BF₄** as well as iodobenzoate salts **1e-NMe₄** and **1f-NMe₄** (no supporting electrolyte) recorded at $v = 100$ mVs⁻¹ using a glassy carbon working electrode (*iR* drop compensated). A blank CV (100 mM Bu₄NBF₄ in HFIP) is inserted for comparison.

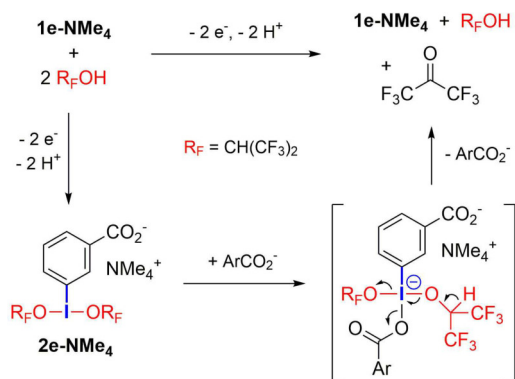
Table 3. Summary of the electrochemical characteristics extracted from Figure 4.			
Species	E_p [V] ^[a]	$E_{p/2}$ [V] ^[a]	j_p [mA cm ⁻²]
1e-NMe₄	1.87	1.71	1.30
1f-NMe₄	1.55	1.45	1.67

[a] Reference electrode: Ag/0.01 M AgNO₃ in CH₃CN.

voltammetry at varying scan rates (10–500 mVs⁻¹) reveals that the oxidation of **1e** and **1f** is irreversible and that j_p increases linearly with $v^{1/2}$ (see the SI). The E_p , $E_{p/2}$ and j_p values extracted from Figure 4 are summarized in Table 3.

The iodobenzoate species were subjected to electrolysis using the same set-up as described above. Surprisingly, ¹H NMR analysis of the electrolyte solution after electrolysis of **1e-NMe₄** ($c = 100$ mM, $j = 10$ mA cm⁻², 1 F with respect to **1e**) did not show any aromatic signals except for the ones of the unconverted iodoarene. However, with the appearance of a characteristic signal at –83.8 ppm, the ¹⁹F NMR spectrum indicates the formation of hexafluoroacetone (see the SI).^[24] Since according to the linear sweep voltammograms shown in Figure 4, a direct oxidation of HFIP in presence of **1e-NMe₄** is not possible, the generation of hexafluoroacetone most probably proceeds via an indirect pathway mediated by iodine(III). Assuming that the carboxylate group in **1e-NMe₄** is a sufficiently strong nucleophile, such an indirect HFIP oxidation would be in agreement with our previous study, where we found that nucleophiles can induce the reduction of iodine(III) species of type **2** back to **1**.^[14] Consequently, a plausible explanation is provided by the sequence shown in Scheme 2, where **2e-NMe₄** is initially formed, followed by nucleophilic attack of the carboxylate group of **1e** (potentially forming a tetra-coordinate [12-I-4] iodate).^[25] Subsequent β -elimination of a proton leads to the oxidation of HFIP and concomitant reduction of the iodine(III) species to **1e-NMe₄**. Since the proposed reaction leads to regeneration of the iodoarene, it would explain the absence of any signals related to iodine(III) species in the post-electrolysis ¹H NMR spectrum.

The 2-iodobenzoate salt **1f-NMe₄**, however, can be selectively oxidized to an iodine(III) species. After passing 1 F with



Scheme 2. Electrolysis of **1e-NMe₄** in HFIP at room temperature (including a plausible mechanism for the formation of hexafluoroacetone).

respect to **1f** ($c=100$ mM, $j=25$ mA cm⁻²), the ¹H NMR spectrum shows an additional set of signals at 7.81, 8.02, 8.09 and 8.23 ppm (Figure 5B), whereby the integral ratio corresponds to

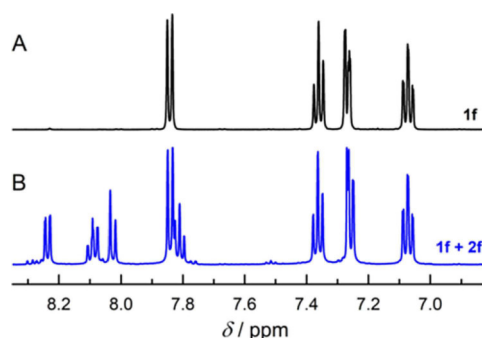
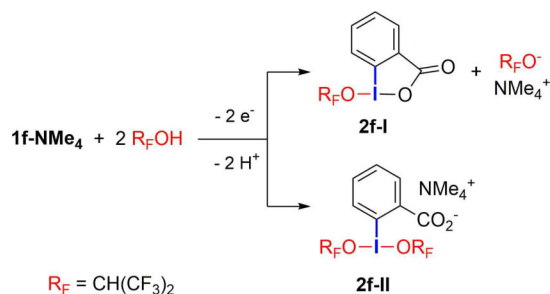


Figure 5. ¹H NMR spectroscopy of a solution of **1f-NMe₄** before and after passing 1 F of charge (the aliquots were diluted with CDCl₃ prior to each measurement).



Scheme 3. Electrolysis of **1f-NMe₄** in HFIP at room temperature.

a FE of 60%. With a signal at -75.0 ppm, the ¹⁹F NMR spectrum reveals that HFIP is coordinated to the iodine(III) species. Analogously to **2c-NMe₄**, the cyclic benziodoxolone species **2f-I** and the non-cyclic structure **2f-II** are conceivable (Scheme 3).

The benziodoxolone structure has been confirmed for a number of analogous iodine(III) compounds in the solid state (e.g. 2-iodosobenzoic acid)^[27] and it has been found that the cyclic structures exhibit a considerably higher stability compared to the acyclic analogues.^[28] In our case the analysis of the ¹H and ¹⁹F NMR spectra of the electrolysis solution recorded in presence of 1,4-difluorobenzene as an internal standard indicates that one alkoxy group is attached to the iodine (see the SI) and that consequently, **2f-I** is the prevailing structure in solution.

In order to test the applicability of **2f-NMe₄** as a mediator, 2-acetamidobiphenyl was added to the electrolyte solution. In contrast to the reactivity tests of **2b-NMe₄** and **2c-NMe₄**, no conversion of starting material was observed after stirring overnight. Since **2f** appears to be less reactive than the other candidates, hydroquinone was added as an easy-to-oxidize starting material, whereby again no conversion could be induced.^[29] We therefore conclude that the stabilizing influence of the *ortho* group curbs the reactivity of **2f-NMe₄** and thereby its utility as a mediator. In principle, benziodoxolones of type **2f** exhibit a lower reactivity compared to the acyclic iodine(III)

congeners.^[28] The stabilization has been ascribed to an improved overlap of the lone pairs of electrons on the iodine atom with the π -orbitals of the benzene ring^[30] and to the bridging of an axial and an equatorial position by a five-membered ring (aryl- λ^3 -iodanes exhibit a pseudo-trigonal bipyramidal geometry with the lone pairs in the equatorial position).^[31]

2.4. Conductivity Measurements

Since the salts of the type **1** were designed to function both as mediator and supporting electrolyte, we were interested in comparing their conductivities (σ) in HFIP solution to salts which are frequently used in electrosynthesis. Due to the low solubility of 4-iodobenzoate salts **1d**, the lack of stability of 3-iodobenzoate **1e-NMe₄** and the lack of reactivity of species **2f-I**, we restricted the analysis to the sulfonates **1b** and **1c**. The corresponding σ -concentration plots are shown in Figure 6

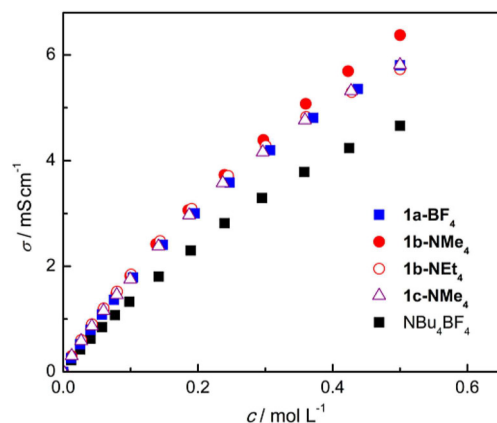


Figure 6. Plots of the conductivity (σ) vs. the concentrations of mediator salts **1a–1c** ($T=25$ °C) and Bu₄NBF₄.

along with the data for **1a-BF₄** and NBu₄BF₄, the latter one as one of the most frequently used supporting electrolytes in organic electrosynthesis.

Among the selected candidates, **1b-NMe₄** exhibits the highest σ -values within the studied concentration regime. With 6.4 mS cm⁻¹, σ of a 0.5 M solution is about 10% higher than for solutions of **1a-NMe₄** and **1c-NMe₄** of the same concentration and 40% higher compared to the NBu₄BF₄ standard.

We were also interested in varying the cation of the most successful candidate **1b** and measuring the effect on the conductivity. Unfortunately, **1b-Li** and **1b-Na** turned out to be insoluble in HFIP. In contrast, **1b-NEt₄** is well soluble, but exhibits a slightly lower conductivity than **1b-NMe₄** (see Figure 6).

2.5. Synthetic Applications

For our synthetic study we have selected the **1b-NMe₄**/**2b-NMe₄** couple as the most promising candidate with respect to conductivity, reactivity and *FE* for generation of the iodine(III) species. Prior to the application tests we started with an optimization of the electrolysis parameters with particular focus on process intensification. Monitoring the conversion of **1b** to **2b** via ¹H NMR spectroscopy, *j* was varied for a 50 mM solution of **1b-NMe₄** in HFIP (1 F with respect to **1b**). Interestingly, an increase of the current density leads to improved results with a maximum *FE* at 100 mA cm⁻² (see Table 4, entries 1–4). A

Table 4. Optimization of the electrolysis parameters *j*, *Q* and the initial concentration *c* for the electrogeneration of **2b-NMe₄**.^[a]

	1b-NMe₄	$R_F = \text{CH}(\text{CF}_3)_2$	2b-NMe₄	
Entry	<i>c</i> (1b) [mM]	<i>Q</i> mol ⁻¹ [F]	<i>j</i> [mA cm ⁻²]	<i>FE</i> (2b) [%] ^[b]
1	50	1	5	69
2	50	1	25	95
3	50	1	50	96
4	50	1	100	> 99
5	100	1	100	95
6	200	1	200	79
7	50	1.5	50	93
8	50	2.0	50	84

[a] Undivided cell, solvent: HFIP (5 mL), anode: glassy carbon plate (*A* = 1 cm²), cathode: platinum sheet (*A* = 1 cm²), room temperature, stirring. [b] The conversion was determined via ¹H NMR spectroscopy of an aliquot of the electrolyte solution (diluted with 50 vol % CDCl₃).

simultaneous increase of concentration and *j* to 0.2 M and 200 mA cm⁻², respectively, results in a slight decrease of the *FE* (entries 5 and 6), whereby no additional signals were found in the aromatic range of the ¹H NMR spectrum. A successive increase of the amount of charge equivalents from 1 F to 2 F leads to an eventual decrease of the *FE* to still respectable 84% (entries 7 and 8).

With the optimized electrolysis conditions in hand and after having confirmed that **2b** can only serve as an ex-cell mediator for the oxidative cyclization of 2-acetamidobiphenyls **3** (vide supra), we started to explore the scope of the reaction with respect to the substitution on the aromatic ring and on the nitrogen (see Table 5). For this purpose, **3** was added to a pre-electrolyzed solution of **1b-NMe₄** in HFIP (two equiv. of **2b-NMe₄**, generated under the conditions shown in entry 5 of Table 4). The ex-cell conversion was monitored with TLC and after completed reaction, the solvent was removed under reduced pressure for recycling. Due to the low solubility of **1b-NMe₄** in nonpolar solvents, the mediator could be recovered in analytical purity from the solid residue either by simple trituration with ether or by fractionation between water and an organic solvent.

Table 5. Synthesis of carbazoles using electrogenerated **2b-NMe₄**.^[a]

Compound	R ¹	R ²	Yield 4 [%]	Recovered 1b-NMe₄ [%]
3a	Ac	H	88	99
3b	Ac	OMe	54	> 99
3c	Ac	Me	57	97
3d	Ac	F	45 ^[b]	94
3e	Ac	CN	[c]	[c]
3f	Ts	H	51	98
3g	Ms	H	80	94
3h	Bz	H	[d]	[d]
3i	CF ₃ CO	H	[c]	[c]

[a] Batch size: 0.25–0.5 mmol, room temperature, stirring overnight, isolated yields. [b] 1.2 equiv. **2b-NMe₄N**. [c] No conversion after stirring overnight (according to ¹H NMR spectroscopy, species **2b-NMe₄** remained intact). [d] Conversion of **3h** with **2b-NMe₄** led to consumption of the oxidant, thus rendering a complex reaction mixture with several unidentified products.

While unsubstituted **3a** is cleanly converted to *N*-acetyl carbazole (**4a**), the introduction of the electron-donating Me and OMe substituents to the 4'-position leads to side reactions and slightly decreased yields in **4b** and **4c**, respectively. Under the same conditions, the conversion of **3d** having a fluoro moiety in the 4'-position renders **4d** in a poor yield as a part of a complex reaction mixture, whereas a decrease of the mediator load to 1.2 equiv. leads to a respectable 45% yield. The introduction of an electron-withdrawing CN group to the 4'-position, however, results in a deactivation of the starting material and consequently, no conversion was achieved even after heating and prolonged reaction time. With respect to the *N*-substitution, we have tested the tosyl, mesyl, benzoyl and trifluoroacetyl group (**3f–i**). While the C–N coupling was successful for the sulfonamides **3f** and **3g**, no conversion was achieved with compounds **3h** and **3i**. It is worth highlighting that the average mediator recovery rate of **1b-NMe₄** for the successful conversions shown in Table 5 amounts to 97%.

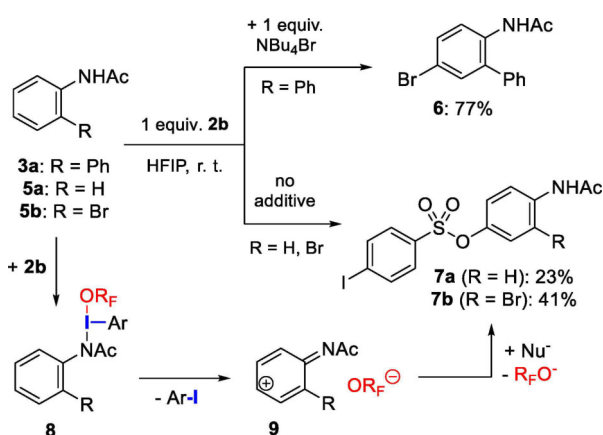
Using the reaction **3a**→**4a** as a test case, we proceeded with exploring the tolerance of the protocol toward different additives. For this purpose, **3a** was converted with one equiv. **2b-NMe₄** in presence of one equiv. additive under otherwise identical conditions as shown in Table 5, whereby the yields were determined via GC using an internal standard. As mentioned in the beginning, we have already tested the stability of **2a** toward various Brønsted acids, and found that it is relatively stable as long as the conjugated base is a weak nucleophile. The presence of nucleophiles such as halide ions, however, leads to a rapid conversion of **2a** to **1a**, and concomitant release of HFIP and hexafluoroacetone.

In the presence of water or methanol, the yield of **4a** decreases only slightly (Table 6, entries 2 and 3), whereas increasingly nucleophilic additives such as pyridine and NEt₃ lead to significantly reduced yields and formation of unidentified side products (entries 4 and 5). As expected, the addition of

Table 6. Conversion of **3a** with 1 equiv. of electrogenerated **2b-NMe₄** in presence of different additives.^[a]

Entry	Additive	Unreacted 3a [%]	4a [%]
1	None	30	68
2	H ₂ O	24	61
3	MeOH	21	54
4	Pyridine	31	53
5	NEt ₃	49	40
6	NBu ₄ Br	17	0 ^[b]
7	AcOH	50	21
8	H ₂ SO ₄ ^[c]	36	0
9	PhCHO	19	62

[a] Conditions: 45 mM **2b-NMe₄** in 2.0 mL HFIP (1 equiv.), room temperature, 1 equiv. additive, stirring overnight, yields determined by GC using an internal standard (dodecane). [b] Compound **6** (see Scheme 4) was isolated instead of the carbazole. [c] Aq. H₂SO₄ (92%) solution.

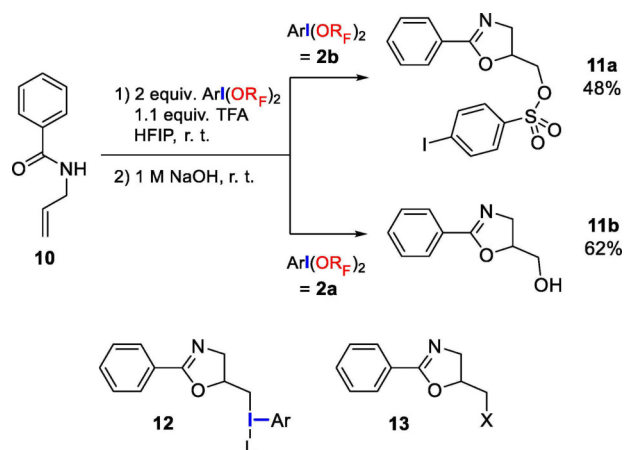
**Scheme 4.** Iodine(III)-mediated aromatic substitution at anilides **3** and **5**.

NBu₄Br inhibits the cyclization completely (entry 6). Interestingly, the bromide ion does not attack the iodine(III) species, but is instead incorporated into the biphenyl structure in *para* position relative to the amido group. The corresponding brominated product **6** was isolated in 77% yield (see Scheme 4). The addition of Brønsted acids leads to unidentified side reactions with decreased yields in the case of AcOH and to a complete inhibition, respectively, in the case of H₂SO₄ (entries 7 and 8). In contrast, the presence of benzaldehyde does not significantly influence the outcome of the reaction (entry 9), and therefore, carbonyl groups seem to be well tolerated.

Next, we were interested in exploring whether the sulfonate group on **1b** can itself act as a nucleophile and intercept cationic intermediates. For this purpose, we have tested benzamides **5a** and **5b**, where the phenyl substituent is replaced by H and Br, respectively. In these cases, the activation of the substrate should still proceed via the amide nitrogen, whereas no cyclization can compete with the attack of the nucleophile. After conversion with two equiv. **2b-NMe₄**, the iodoarylsulfonate adducts **7a** and **7b** could be isolated in 23 and 41% yield, respectively. A plausible explanation for the formation of compounds **6** and **7** would be an activation of the amide nitrogen by iodine(III) via intermediate **8**, followed by reductive elimination of the ArI unit giving intermediate **9** and

subsequent nucleophilic attack of the bromide and sulfonate group, respectively (see bottom of Scheme 4).^[32]

Scheme 4 highlights the importance of taking into account the nucleophilicity of the ionic tags on the mediator for the design of indirect anodic syntheses. This point is further illustrated by the oxidative cyclization of allylamide **10** to the corresponding 2-oxazolines **11a** and **11b** (see Scheme 5). The

**Scheme 5.** Cyclization of *N*-allylamides using anodically generated **2b-NMe₄** and **2a-BF₄**.

synthesis of **11b** was previously reported by Moran and coworkers to efficiently proceed by treatment of **10** with Selectfluor in presence of 4-methoxyiodobenzene and TFA.^[33] The authors proposed that the olefinic double bond on **10** is activated by an in situ formed iodine(III) species, thus inducing cyclization via intramolecular nucleophilic attack of the amide oxygen and formation of the λ^3 -iodane intermediate **12** (Scheme 5, L = F or CF₃CO₂). Subsequent nucleophilic substitution by the trifluoroacetate ion was believed to render intermediate **13** (X = CF₃CO₂), which was hydrolyzed in a second step with aq. NaOH to give primary alcohol **11b**. In our case, however, the use of electrogenerated **2b-NMe₄** for the cyclization leads to the interception of either **12** or **13** (L, X = OCH(CF₃)₂ or CF₃CO₂) by the sulfonate group of the mediator. The thus formed adduct **11a** is stable toward aq. NaOH and was isolated in 48% yield after the attempted hydrolysis. In contrast, applying the two-step protocol using **2a-BF₄** instead of **2b-NMe₄** under otherwise identical conditions leads to the formation of **11b** in 62% yield. Therefore, we conclude that for future developments involving redox-active supporting electrolytes of type 1, cationic tags should be used whenever an anionic tag can interfere with cationic intermediates. On the other hand, the iodoarylsulfonate unit may also be considered as a building block for the construction of more complex molecules, whereby the iodo group could serve as a starting point for further functionalization.

3. Conclusions

Based on our previously reported mediator-supporting electrolyte system, where an iodoarene was tethered to an alkylammonium group (**1a**),^[13] we have explored iodoarene sulfonates **1b–1c** and iodobenzoates **1d–1f** as potential alternatives. Their distinct advantage over **1a** is the significantly reduced effort for synthesis of the iodine(I) compounds (one instead of three steps) and the lower molecular weight. In the case of the carboxylates, however, we have faced problems with the solubility in HFIP (**1d**), a lack of stability of the iodine(III) species (**2e**) and a lack of reactivity toward test substrates (iodoxolone species **2b–l**). In contrast, excellent Faradaic efficiencies were achieved for the electrochemical generation of the sulfonate-substituted iodanes **2b** and **2c**. With respect to Faradaic efficiency, conductivity, and reactivity, the *para*-sulfonate species **1b-NMe₄** was identified as the most promising candidate. Its successful application to carbazole synthesis proved that **1b-NMe₄** is a useful mediator for oxidative cyclizations. For this specific transformation, cyclic voltammetry studies showed that **1b-NMe₄** can only be used as an ex-cell mediator (the same is true for unsubstituted PhI).

One of the outstanding benefits of the developed method is that the generation of the active iodine(III) species is achieved using traceless electric current as reagent without the need for supporting electrolyte additives and with the generation of H₂ as the only byproduct. Furthermore, the integration of mediator and supporting electrolyte into one species allows for straightforward recovery and reuse of both components in a single step, which is a distinct advantage over unsubstituted PhI used in combination with an alkylammonium salt. Another important finding was that in some instances, the anionic group can intercept carbocation intermediates forming stable sulfonate adducts. Consequently, the sulfonate mediators should be selected with care, and the alkylammonium-substituted salt **1a** can be used instead whenever the interception of carbocation intermediates may represent a problem.

We consider the introduction of species **1a–1c** as the starting point for the development of a mediator-supporting electrolyte platform, which will eventually allow for the selection of a species with properties such as oxidation potential and reactivity tailored to the synthetic purpose. Our current efforts are therefore focused on the development of novel ionically tagged iodoarenes and on the expansion of the scope of synthetic applications.

Experimental Section

Voltammetric Analysis

The experiments were carried out in a conventional three electrode cell using a Parstat 4000 (Ametek, Berwin, USA). A glassy carbon disc (diameter: 1.6 mm) served as the working electrode and a platinum wire as the counter electrode. The glassy carbon disc was polished using an alumina suspension (0.05 μ m) prior to each experiment. As a reference a Ag/AgNO₃ electrode (silver wire in 0.1 M NBu₄ClO₄/CH₃CN solution; c(AgNO₃) = 0.01 M; E₀ = –87 mV vs.

the ferrocene redox couple)^[34] was used and this compartment was separated from the rest of the cell with a Vycor frit. The electrolyte was purged with a stream of argon for at least five minutes prior to recording. For the estimation of E_p and E_{p/2}, the average value of three different measurements was used (typical deviation within the range of 10 mV). In order to account for the *iR* drop, positive feedback *iR* compensation was carried out. The resistance *R* was determined by electrochemical impedance spectroscopy prior to each experiment.

Typical Procedure for Preparative-Scale Electrolysis

A solution of **1b-NMe₄** (1.0 mmol) in HFIP (10.0 mL) was placed in an undivided cell equipped with a glassy carbon anode (1 cm × 1 cm) and a platinum sheet cathode (1 cm × 1 cm). Under stirring of the solution, a constant current density of 100 mA cm^{–2} was applied until 1.0 F were passed. The Faradaic efficiency of the electrolysis and the concentration of **2b-NMe₄** were determined by ¹H-NMR spectroscopy. For this purpose, an aliquot of the electrolysis solution was diluted with CDCl₃ (1:1, v/v).

After completed electrolysis, the starting material was added to the solution and stirred at room temperature until completion of the reaction (usually overnight, reaction monitoring by TLC). The solvent was then removed under reduced pressure and recycled in further experiments. The remaining solid was fractionated between water (20 mL) and a diethyl ether/*n*-heptane mixture (20 mL, 1:1 vol/vol). The aqueous layer was extracted with *n*-heptane (20 mL) and the combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄ and concentrated under reduced pressure to obtain the crude product. Further purification can be achieved by column chromatography or sublimation. The mediator (**1b-NMe₄**) was recovered in analytical purity from the aqueous layer by evaporation of the solvent under reduced pressure and drying in vacuum.

Acknowledgements

This work was funded by the German Research Foundation (DFG, Grant No. FR 3848/1-1). Additional support by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF – Bundesministerium für Bildung und Forschung, project number 031 A123) is appreciated. MM is grateful for a postdoctoral stipend (DFG, Grant No. MA 7455/2-1). RF acknowledges financial support by the FCI (Fonds der Chemischen Industrie, Liebig Fellowship).

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: hypervalent iodine · electrochemistry · fluorinated alcohol · oxidative coupling · cyclic voltammetry

- [1] a) S. R. Waldvogel, A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Möhle, E. Rodrigo, M. Zirbes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594; b) K. Chiba, Y. Okada, *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *2*, 53; c) J.-I. Yoshida, K. Kataoka, R. Horcajada, A. Nagaki, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2265.
- [2] a) B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2099; b) D. S. P. Cardoso, B. Šljukić, D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 1213.

- [3] R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2492.
- [4] a) B. Schille, N. O. Giltzau, R. Francke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 422; b) S. J. Yoo, L.-J. Li, C.-C. Zeng, R. D. Little, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3744.
- [5] a) T. Tajima, T. Fuchigami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4760; b) T. Tajima, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2848.
- [6] a) T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2757; b) H. Tanaka, Y. Kawakami, K. Goto, M. Kuroboshi, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 445.
- [7] Y. Okada, K. Kamimura, K. Chiba, *Tetrahedron* **2012**, 68, 5857.
- [8] a) M. Elsherbini, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 13399; b) R. Francke, T. Broese, A. F. Roesel in *Patai's Chemistry of Functional Groups* (Ed.: I. Marek), John Wiley & Sons, **2018**, DOI: 10.1002/9780470682531.pat0960; c) R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, DOI: 10.1016/j.coelec.2019.03.012.
- [9] a) T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, *Org. Lett.* **2010**, 12, 644; b) T. Fuchigami, T. Fujita, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7190; c) T. Fuchigami, A. Konno, *J. Syn. Org. Chem., Jpn.* **1997**, 55, 301; d) J. D. Haupt, M. Berger, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2019**, 21, 242.
- [10] a) K. Inoue, Y. Ishikawa, S. Nishiyama, *Org. Lett.* **2010**, 12, 436; b) D. Kajiyama, K. Inoue, Y. Ishikawa, S. Nishiyama, *Tetrahedron* **2010**, 66, 9779; c) Y. Amano, K. Inoue, S. Nishiyama, *Synlett* **2008**, 2008, 134.
- [11] R. Möckel, E. Babaoglu, G. Hilt, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 15781.
- [12] W.-C. Gao, Z.-Y. Xiong, S. Pirhaghani, T. Wirth, *Synthesis* **2019**, 51, 276.
- [13] T. Broese, R. Francke, *Org. Lett.* **2016**, 18, 5896.
- [14] O. Koleda, T. Broese, J. Noetzel, M. Roemelt, E. Suna, R. Francke, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 11669.
- [15] R. Francke, D. Cericola, R. Kötz, D. Weingarh, S. R. Waldvogel, *Electrochim. Acta* **2012**, 62, 372.
- [16] J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, B. Crousse, *Synlett* **2004**, 18.
- [17] A. Yoshimura, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 3328.
- [18] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 5299.
- [19] a) T. Broese, A. F. Roesel, A. Prudlik, R. Francke, *Org. Lett.* **2018**, 20, 7483; b) J. L. Röckl, Y. Imada, K. Chiba, R. Franke, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2019**, 6, 768; c) Y. Imada, J. L. Röckl, A. Wiebe, T. Gieshoff, D. Schollmeyer, K. Chiba, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12136.
- [20] D. H. McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 420.
- [21] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, Hoboken, **2001**.
- [22] D. P. Valencia, F. J. González, *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 129.
- [23] a) A. Y. Kuposov, D. N. Litvinov, V. V. Zhdankin, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. R. Tykwinski, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4791; b) G. F. Koser, G. Sun, C. W. Porter, W. J. Youngs, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7310.
- [24] M. Tordeux, C. Francese, C. Wakselman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1951.
- [25] M. Ochiai in *Hypervalent Iodine Chemistry – Modern Developments in Organic Synthesis* (Ed.: T. Wirth), Springer, Berlin, **2003**, pp. 6–68.
- [26] F. Fichter, R. E. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1934**, 17, 535.
- [27] a) M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5326; b) E. L. I. Shefter, W. Wolf, *Nature* **1964**, 203, 512.
- [28] P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1123.
- [29] To confirm this result, we have checked whether iodosylbenzoic acid (IBA) is capable of oxidizing hydroquinone (for details see the SI). While the formation of benzoquinone was indeed observed in acetonitrile, dissolving IBA in HFIP leads to a ligand exchange resulting in species **2f-I**.
- [30] M. Ochiai, Y. Masaki, M. Shiro, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5511.
- [31] R. L. Amey, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1779.
- [32] A reviewer proposed an alternative pathway leading from **3a** to **6** via a sulfonate adduct similar to **7a** and **7b**. We have checked this possibility by stirring **7a** in presence of one equiv. Bu₄NBr in HFIP overnight, whereby no conversion was observed.
- [33] A. Alhalib, S. Kamouka, W. J. Moran, *Org. Lett.* **2015**, 17, 1453.
- [34] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 298, 97.

Manuscript received: March 31, 2019

Revised manuscript received: May 8, 2019

Accepted manuscript online: May 23, 2019

Weitere Publikationen

Die hier aufgelisteten Arbeiten sind ebenfalls durch meine Mitarbeit im Zeitraum von November 2016 bis Juli 2020 entstanden, sind jedoch kein Teil dieser Arbeit.

- 5) T. Broese, A. F. Roesel, R. Francke „The Electrochemistry of Hypervalent Iodine Compounds“ in *Patai's Chemistry of Functional Groups – The Chemistry of Hypervalent Halogen Compounds* (Eds.: I. Marek, Z. Rappoport), Wiley-VCH, Chichester, UK, **2018**.
DOI: 10.1002/9780470682531.pat0960
- 6) R. Francke, T. Broese, A. F. Roesel, „Elektrochemische Synthese von *S*-Arylthiocarbamaten“, DE 10 2018 215611.5 (angemeldet: 13.09.2018), derzeit im PCT-Verfahren.
- 7) T. Broese, A. F. Roesel, A. Prudlik, R. Francke „An Electrocatalytic Newman-Kwart-type Rearrangement“, *Org. Lett.* **2018**, 20, 7483-7487.
DOI: 10.1021/acs.orglett.8b03257

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Arend Falko Rösel
Email: arend.roesel@uni-rostock.de
Adresse: St.-Georg-Straße 6
18055 Rostock
Geburtsdatum/ -ort: 14.02.1992, Braunschweig

Bildungsweg:

11/2016 – heute: **Promotionsstudium Chemie | Universität Rostock**
Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung für analytische und technische Chemie (Arbeitsgruppe Prof. Kragl) unter Betreuung von Dr. Robert Francke.
Titel der Arbeit: „Mechanistische Studien ankatalytischen Reaktionen in der Elektrosynthese“

10/2014 – 09/2016 **Masterstudium Chemie | Universität Rostock**
Thema der Arbeit: „IR-spektroskopische und IR-spektroelektrochemische Untersuchungen von eisenbasierten Wassrereduktionskatalysatoren“ (Note: 1.0)
Abschlussnote: 1.0

10/2011 – 09/2014 **Bachelorstudium Chemie | Universität Rostock**
Thema der Arbeit: „Kinetische Untersuchungen zur eisenkatalysierten Ameisensäurespaltung mittels Stopped-Flow IR-Spektroskopie“ (Note: 1.0)
Abschlussnote: 1.6

08/2004 – 06/2011 **Gymnasium Neue Oberschule | Braunschweig**
Erlangung des Allgemeinen Hochschulreife
(Durchschnitt: 1.8)
Leistungsfächer: Chemie, Mathe, Erdkunde

Berufserfahrung:

- 11/2016 – 07/2020** **Wissenschaftlicher Mitarbeiter | Universität Rostock (Chemie)**
- Erfolgreicher Abschluss verschiedener Forschungsprojekte
- Betreuung von Bachelor- und Austauschstudenten
- 06/2014 – 09/2016** **Wissenschaftliche Hilfskraft | Universität Rostock (Chemie)**
Am Lehrstuhl für Physikalische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Ralf Ludwig.
- Betreuung von Studenten
- Mitarbeit an Forschungsprojekten

Soziales Engagement

- 2012** Trainer für eine Judo-Kindergruppe
- 2014 – 2020** Engagement beim Aufbau einer Jugger-Gruppe und Unterstützung bei verschiedenen Kooperationen mit Schulen diesbezüglich

Publikationen (vollständig)

- 2020** Publikation (Hauptautorschaft)
A. F. Roesel, M. Ugandi, N. T. T. Huyen, M. Majek, T. Broese, M. Roemelt*, R. Francke* „The Electrochemically Catalyzed Newman-Kwart Rearrangement: Mechanism, Structure-Reactivity Relationship, and Parallels to Photoredox Catalysis“, J. Org. Chem. 2020, 85, 8029-8044.
- 2019** Publikation (Geteilte Hauptautorschaft)
A. F. Roesel, T. Broese, M. Májek, R. Francke* „Iodophenylsulfonates and Iodobenzoates as Redox-Active Supporting Electrolytes for Electrosynthesis“, ChemElectroChem. 2019, 6, 4229-4237.
- 2019** Publikation (Geteilte Hauptautorschaft)
E. Oberem, A. F. Roesel, A. Rosas-Hernández, T. Kull, S. Fischer, A. Spannenberg, H. Junge, M. Beller*, R. Ludwig*, M. Roemelt*, R. Francke* „Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by Cyclopentadienone Iron Complexes“, Organometallics 2019, 38, 1236-1247.
-

-
- 2019** Publikation (Nebenautorschaft)
C. Steinlechner, A. F. Roesel, E. Oberem, A. Paepcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge, R. Francke*, M. Beller* „A Selective Earth-Abundant System for Carbon Dioxide Reduction: Comparing Photo- and Electrocatalytic Processes“, ACS Catal. 2019, 9, 2091-2100.
- 2018** Publikation (Nebenautorschaft)
T. Broese, A. F. Roesel, A. Prudlik, R. Francke* „An Electrocatalytic Newman-Kwart-Type Rearrangement“, Org. Lett. 2018, 20, 7483-7487.
- 2018** Buchkapitel
R. Francke, T. Broese, A. F. Roesel „The Electrochemistry of Hypervalent Iodine Compounds“ in *Patai's Chemistry of Functional Groups – The Chemistry of Hypervalent Halogen Compounds*, I. Marek, Z. Rappoport (Eds.), **2018**, Wiley-VCH.
- 2018** Publikation (Nebenautorschaft)
S. Fischer, A. F. Roesel, A. Kammer, E. Barsch, R. Schoch, H. Junge, M. Bauer, M. Beller, R. Ludwig* „Diferrate [Fe₂(CO)₆(μ-CO){μ-P(aryl)₂}]⁻ as Self-Assembling Iron/Phosphor-Based Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction in Photocatalytic Proton Reduction – Spectroscopic Insights“, Chem. Eur. J. 2018, 24, 16052-16065.

Patente

- 2018** R. Francke, T. Broese, A. F. Roesel, „*Elektrochemische Synthese von S-Aryl-thiocarbamaten*“, DE 10 2018 215611.5 (angemeldet: 13.09.2018), derzeit im PCT-Verfahren.

Konferenzbeiträge

- 2020** Posterbeitrag *Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Using Iron Cyclopentadienone Complexes* bei der Tagung „ICASEC Summer School 2019 – Electrochemical Approaches to Chemical Synthesis“ 2020 in Göttingen, Deutschland.
-

- 2018** Vortrag *Electrocatalytic CO₂-to-CO Conversion Using a Novel Manganese Diimine Complex* bei der Tagung „69th Annual ISE Meeting“ **2018** in Bologna, Italien.
- 2018** Posterbeitrag *Electrocatalytic CO₂-to-CO conversion using a novel manganese diimine complex* bei der Tagung „51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker“ **2018** in Weimar, Deutschland.

Besondere Kenntnisse

- Sprachen:** Deutsch (Muttersprache)
Englisch (Fließend)
Latein (Großes Latinum)
- EDV:** Word, Excel, Powerpoint
LaTeX

Eidesstattliche Erklärung

**Doktorandinnen/Doktoranden-Erklärung gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g
und h der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Rostock**

Name: Arend Falko Rösel

Anschrift: St.-Georg-Straße 6, 18055, Rostock

Ich beabsichtige, eine Dissertation zum Thema

„Mechanistische Studien an katalytischen Reaktionen in der Elektrosynthese“

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock anzufertigen. Dabei werde ich von Herrn

Dr. Robert Francke

betreut.

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den

.....

(Unterschrift)